

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный
томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

КОНОНЕНКО ЕЛИЗАВЕТА СЕРГЕЕВНА

**РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ ГИДРИРОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ПАРАВОДОРОДА**

1.3.17 Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

Диссертация

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
чл.-корр. РАН, д.х.н., проф. Коптюг Игорь Валентинович

Новосибирск-2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ	2
ВВЕДЕНИЕ	5
<i>Актуальность темы исследования</i>	5
<i>Степень разработанности темы</i>	6
<i>Цель работы</i>	7
<i>Научная новизна</i>	8
<i>Теоретическая и практическая значимость</i>	9
<i>Методология и методы исследования</i>	10
<i>Положения, выносимые на защиту</i>	10
<i>Степень достоверности</i>	11
<i>Личный вклад соискателя</i>	11
<i>Апробация результатов</i>	12
<i>Публикации</i>	13
<i>Соответствие специальности 1.3.17 — «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества»</i>	14
<i>Объём и структура</i>	14
<i>Благодарности</i>	14
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	16
1.1. Ядерный магнитный резонанс для <i>operando</i> исследований каталитических реакций	16
1.1.1. Основы одномерного и двумерного ЯМР	17
1.1.2. Влияние гранул катализатора на чувствительность ЯМР	21
1.1.3. Методы компенсации неоднородности магнитного поля в ЯМР	23
1.2. Методы гиперполяризации.....	33
1.2.1. Обзор методов гиперполяризации	34
1.2.2. Параводород.....	37
1.2.3. Индуцированная параводородом поляризация ядер (ИППЯ).....	39

1.3. Магнитно-резонансная томография для <i>operando</i> исследований каталитических реакций.....	42
1.3.1. Основы МРТ	43
1.3.2. Импульсные последовательности для <i>operando</i> МРТ	45
1.3.3. Обзор работ по МРТ гетерогенных каталитических реакторов	50
1.3.3.1. МР визуализация жидкой фазы в гетерогенных многофазных каталитических процессах	51
1.3.3.2. МР визуализация газофазных гетерогенных каталитических процессов.....	55
1.4. Каталитические реакторы, совместимые с МР исследованиями.....	61
1.4.1. Работа при повышенных температурах	62
1.4.2. Работа при повышенных давлениях	66
1.4.3. Сохранение однородности магнитного поля.....	70
1.4.4. Микрореакторы.....	72
1.5. Обобщение литературного обзора и постановка задачи исследования.....	77
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	78
2.1. Материалы и реактивы.....	78
2.2. Получение параводорода.....	81
2.3. Методики проведения экспериментов	81
2.3.1. Эксперименты с преобразованием антифазной намагниченности в синфазную. 81	
2.3.2. Эксперименты по 2М спектроскопия ЯМР высокого разрешения в реакторах с гранулированной засыпкой с использованием метода ИППЯ	82
2.3.3. Эксперименты с реакторами с полыми стеклянными трубками	84
2.3.4. Эксперименты с реакторами с полыми сферами	86
2.4. Параметры импульсных последовательностей для ЯМР и МРТ экспериментов	88
2.4.1. Параметры импульсных последовательностей для преобразования антифазной намагниченности в синфазную	89
2.4.2. Параметры импульсных последовательностей для проведения экспериментов 2М ЯМР с использованием ИППЯ.....	92

2.4.3. Параметры импульсной последовательности для экспериментов ЯМР в реакторах с полыми стеклянными трубками.....	93
2.4.4. Параметры импульсной последовательности для экспериментов ЯМР в реакторах с полыми сферами	94
ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	98
3.1. Преобразование антифазной намагниченности в синфазную для повышения чувствительности МРТ	98
3.1.1. Проверка гипотезы на модельной системе	98
3.1.2. Результаты экспериментов в реакционных условиях.....	100
3.1.3. Обсуждение результатов	106
3.2. 2М спектроскопия ЯМР высокого разрешения в реакторах с гранулированной засыпкой с использованием метода ИППЯ	107
3.2.1. Моделирование результатов применения импульсной последовательности COSY	108
3.2.2. Результаты экспериментов с гидрированием	114
3.2.3. Обсуждение результатов	118
3.3. Реакторы, совместимые с МР исследованиями.....	123
3.3.1. Разработка и применение стеклянных трубчатых реакторов с нанесёнными катализаторами для исследования гетерогенного гидрирования методами ЯМР.....	123
3.3.2. Разработка и применение полых сфер из Al_2O_3 в качестве носителей катализатора для исследования гетерогенного гидрирования методами ЯМР	134
ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ.....	152
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	154
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	157
ПРИЛОЖЕНИЕ	179

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Гетерогенный катализ лежит в основе большого числа химических процессов, имеющих ключевое промышленное значение. Современные требования к энергоэффективности, селективности и экологической безопасности химических процессов обуславливают необходимость детального понимания механизмов каталитических реакций и сопутствующих процессов массо- и теплопереноса в условиях, максимально приближенных к промышленным.

Наиболее информативным подходом к решению данной задачи является проведение *operando* исследований, позволяющих регистрировать состав реакционной среды и динамику процессов непосредственно в работающем реакторе. Среди неинвазивных методов особое место занимает ядерный магнитный резонанс (ЯМР), обеспечивающий количественное определение концентраций реагентов и продуктов, а также получение пространственно-разрешенной информации о распределении вещества, температуре и потоках.

Несмотря на широкий спектр возможных исследований, существует ряд сложностей и ограничений при изучении гетерогенных систем методами ЯМР. В частности, данные методы обладают низкой чувствительностью. Особенно остро эта проблема стоит при исследовании газофазных процессов, т.к. плотность ядерных спинов в газе на три порядка ниже, чем в жидкости, что существенно снижает интенсивность сигнала ЯМР, значительно усложняя использование классического подхода. Одним из перспективных подходов к преодолению данного ограничения является использование методов гиперполяризации ядерных спинов, позволяющих увеличить интенсивность сигнала ЯМР на несколько порядков величины.

Дополнительной проблемой при проведении исследований каталитических реакторов методами ЯМР является искажение однородности магнитного поля

гранулированным каталитическим слоем, приводящее к уширению спектральных линий, снижению интенсивности сигналов и усложнению применения методов ЯМР. Кроме того, специфика газофазных систем, включая высокую диффузионную подвижность молекул и короткие времена ядерной спиновой релаксации, накладывает дополнительные ограничения на выбор экспериментальных методик и требует более тщательного подбора типа и параметров импульсных последовательностей.

В связи с этим актуальной является разработка и развитие методов ЯМР, адаптированных к исследованию гетерогенных каталитических процессов в газовой фазе в режиме *operando*, включая использование методов гиперполяризации и подходов, обеспечивающих получение спектров ЯМР высокого разрешения и качественных МР изображений реагентов и продуктов внутри работающего реактора.

Таким образом, данная диссертационная работа посвящена развитию методов ЯМР, направленных на изучение процессов, протекающих в модельных гетерогенных каталитических реакторах в газовой фазе с использованием гиперполяризации ядерных спинов на основе параводорода.

Степень разработанности темы

В последние десятилетия методы ЯМР активно развиваются и находят всё более широкое применение для исследования гетерогенных каталитических процессов.

Существенным ограничением исследований ЯМР является низкая чувствительность метода. Для повышения чувствительности используют различные методы гиперполяризации, включая динамическую поляризацию ядер, спин-обменную оптическую накачку, методы усиления сигнала за счёт использования параводорода, такие как индуцированная параводородом поляризация ядер (ИППЯ) и усиление сигнала в процессе обратимого обмена (signal amplification by reversible exchange; SABRE). Одним из наиболее простых и перспективных методов для *operando* исследований ЯМР каталитических реакций

является метод ИППЯ, позволяющий создавать гиперполяризацию непосредственно на интермедиатах и продуктах реакции гидрирования.

Наряду с проблемой чувствительности, существенным препятствием для исследований с помощью ЯМР гетерогенных каталитических реакций является неоднородность магнитного поля, вызванная присутствием гранулированного каталитического слоя. Это приводит к значительному уширению спектральных линий, снижению информативности спектров и усложняет применение методов ЯМР. Дополнительные трудности связаны со спецификой гиперполяризованных сигналов в методе ИППЯ, включая их антифазный характер, а также с большими коэффициентами диффузии и короткими временами релаксации молекул в газовой фазе.

Таким образом, несмотря на значительный прогресс в развитии методов ЯМР и методов гиперполяризации, остаётся ряд нерешённых задач, связанных с адаптацией данных подходов к исследованию газофазных гетерогенных каталитических процессов в условиях *operando*. Это определяет необходимость дальнейшего развития экспериментальных методик, импульсных последовательностей и конструкций реакторов, совместимых с ЯМР исследованиями, что и является предметом данной работы.

Цель работы

Цель работы – разработка и применение методов ЯМР для исследования гетерогенных каталитических процессов в *operando* условиях, в том числе с применением метода ИППЯ.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие задачи:

- исследовать влияние антифазной намагничённости на отношение сигнал/шум (ОСШ) МР изображений;
- разработать и оптимизировать импульсную последовательность, обеспечивающую преобразование антифазного сигнала в синфазный, для МРТ

исследований гетерогенного газофазного гидрирования с использованием параводорода;

- разработать подходы к получению спектров ЯМР высокого разрешения для процессов гетерогенного газофазного гидрирования с использованием параводорода в условиях сильной неоднородности магнитного поля, обусловленной присутствием гранулированного каталитического слоя в чувствительной области спектрометра;
- оценить возможности использования геометрий каталитического слоя, совместимых с ЯМР и минимизирующих искажения однородности магнитного поля, для изучения каталитических процессов внутри работающего реактора методами ЯМР.

Научная новизна

Показано негативное влияние антифазной начальной намагниченности спиновой системы, возникающей в экспериментах с использованием параводорода, на интенсивность и ОСШ МР изображений.

Разработана и оптимизирована импульсная последовательность МРТ, обеспечивающая эффективное преобразование антифазного гиперполяризованного сигнала в синфазный и позволяющая получать МР изображения с повышенным ОСШ по сравнению со стандартными импульсными последовательностями при исследовании гетерогенных газофазных каталитических процессов с использованием ИППЯ.

Впервые предложен и реализован подход, основанный на использовании двухквантовых когерентностей, формируемых в импульсной последовательности COSY из антифазной намагниченности, возникающей при применении метода ИППЯ, для получения спектров ЯМР высокого разрешения при исследовании процессов гомогенного и гетерогенного гидрирования с использованием параводорода, как в жидкости, так и в газе, в условиях сильной неоднородности

магнитного поля, обусловленной присутствием гранулированного каталитического слоя в чувствительной области спектрометра.

Впервые показана применимость использования полых стеклянных трубок с нанесенным каталитическим слоем и полых сфер из оксида алюминия (Al_2O_3), незначительно искажающих однородность магнитного поля, для получения спектров ЯМР высокого разрешения и проведения *operando* исследований процессов гетерогенного каталитического гидрирования методами ЯМР в газовой фазе.

Теоретическая и практическая значимость

Показано, что антифазный характер намагниченности, возникающий при использовании ИППЯ в условиях PASADENA, приводит к значительной потере интенсивности сигнала и снижению ОСШ МР изображений.

Разработана и реализована импульсная последовательность, обеспечивающая преобразование антифазной намагниченности в синфазную перед пространственным кодированием, что позволило повысить интенсивность сигнала в МРТ и увеличить ОСШ получаемых изображений гиперполяризованного методом ИППЯ продукта реакции гидрирования в газе.

Предложен подход, основанный на использовании двуквантовых когерентностей, формируемых в импульсной последовательности COSY из антифазной намагниченности, возникающей при применении метода ИППЯ, для получения спектров ЯМР высокого разрешения в условиях сильной неоднородности магнитного поля, обусловленной присутствием гранулированного каталитического слоя в чувствительной области спектрометра в *operando* условиях.

Экспериментально продемонстрировано, что использование альтернативных геометрий каталитического слоя, а именно полых стеклянных трубок с нанесенным катализатором и полых сфер из Al_2O_3 в качестве носителей катализатора, существенно снижает искажения магнитного поля и позволяет

получать пространственно-разрешенные спектры ЯМР жидкостей и газов с высоким спектральным разрешением, селективные по химическому сдвигу МР изображения газофазной реакции, а также получать достоверные количественные данные о составе реакционной смеси и конверсии в *operando* условиях даже без использования методов гиперполяризации.

Разработанные методологические подходы расширяют область применимости методов ЯМР с использованием ИППЯ в физической химии и катализе и создают основу для дальнейшего развития методов *operando* диагностики гетерогенных каталитических реакторов

Практическая значимость работы заключается в возможности применения предложенных методов для количественного анализа конверсии, селективности, распределения реагентов и продуктов, а также процессов массо- и теплопереноса в каталитических реакторах проточного типа в режиме *operando*.

Методология и методы исследования

В работе использованы методы спектроскопии ядерного магнитного резонанса и магнитно-резонансной томографии, ИК-термографии и оптической спектроскопии. Для усиления сигнала использовался метод индуцированной параводородом поляризации ядер.

Положения, выносимые на защиту

Антифазный характер гиперполяризованной намагниченности, возникающей при использовании параводорода в условиях эксперимента PASADENA, приводит к существенному снижению интенсивности и ОСШ МР изображений в неоднородных магнитных полях.

Разработанная импульсная последовательность, обеспечивающая преобразование антифазной когерентности в синфазную перед пространственным кодированием, позволяет более чем в 2 раза повысить ОСШ МР изображений гетерогенных газофазных реакторов при использовании метода ИППЯ в режиме PASADENA.

Использование двухквантовых когерентностей в двумерном эксперименте ЯМР позволяет получать спектры ЯМР высокого разрешения в условиях сильной неоднородности магнитного поля, вызванной присутствием гранулированного катализатора в чувствительной области спектрометра ЯМР.

Рациональный выбор геометрии носителя катализатора (полые стеклянные трубки, полые сферы из Al_2O_3) минимизирует искажения магнитного поля и обеспечивает возможность *operando* ЯМР и МРТ исследований газофазных процессов.

Разработанный комплекс методологических подходов позволяет проводить количественные *operando* ЯМР исследования гетерогенного газофазного гидрирования с использованием метода ИППЯ.

Степень достоверности

Достоверность результатов подтверждается воспроизводимостью экспериментальных данных, использованием современного экспериментального оборудования, использованием независимых методов анализа. Полученные экспериментальные данные согласуются с литературными данными и работами других научных групп. Корректность результатов работы также признана мировым научным сообществом, что подтверждается публикациями в ведущих рецензируемых международных журналах соответствующей тематики и обсуждением результатов на международных конференциях.

Личный вклад соискателя

Соискатель участвовал в планировании экспериментов, их проведении, анализе экспериментальных данных, обсуждении полученных результатов и их интерпретации. Автор участвовал в проведении всех исследований, описанных в работе, кроме синтеза катализаторов.

Подготовка тезисов докладов и статей проводилась автором совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Апробация результатов

Основные результаты работы были изложены в 5 статьях и были лично представлены автором и обсуждались на следующих школах и конференциях:

1. Международная научная студенческая конференция МНСК-2019 (Новосибирск, Россия, 2019),
2. Международная научная студенческая конференция МНСК-2020 (Новосибирск, Россия, 2020),
3. Parahydrogen Enhanced Resonance Meeting PERM-2020 (Онлайн, 2020),
4. International School-Conference «Magnetic Resonance and its Applications. Spinus-2021» (онлайн, 2021),
5. International Voevodsky Conference «Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes» (Новосибирск, Россия, 2022),
6. Международная научная студенческая конференция МНСК-2022 (Новосибирск, Россия, 2022),
7. Симпозиум «Современная химическая физика» (Туапсе, Россия, 2022),
8. International conference «Modern Development of Magnetic Resonance» (Казань, Россия, 2023),
9. International School-Conference «Magnetic resonance and its applications» (Санкт-Петербург, Россия, 2023),
10. EUROMAR (Оулу, Финляндия, 2025),
11. International Conference on Chemical Reactors ChemReactor-26 (Минск, Республика Беларусь, 2025),
12. Parahydrogen Enhanced Resonance Meeting PERM-2025 (Онлайн, 2025),
13. Всероссийская школа-конференция по катализу с международным участием «Каталитический дизайн: от исследований на молекулярном уровне к практической реализации» (Новосибирск, Россия, 2025).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 5 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК и входящих в “Белый список” Минобрнауки России:

1. Svyatova A., **Kononenko E. S.**, Kovtunov K. V., Lebedev D., Gerasimov E. Yu., Bukhtiyarov A. V., Prosvirin I. P., Bukhtiyarov V. I., Müller C. R., Fedorov A., Koptyug I. V. Spatially resolved NMR spectroscopy of heterogeneous gas phase hydrogenation of 1,3-butadiene with parahydrogen // *Catal. Sci. Technol.* – 2020. – V. 10. – P. 99-104. DOI: 10.1039/C9CY02100K.

2. **Kononenko E. S.**, Svyatova A. I., Skovpin I. V., Kovtunova L. M., Gerasimov E. Yu., Koptyug I. V. Getting the Most out of Parahydrogen-Induced Signal Enhancement for MRI of Reacting Heterogeneous Systems // *J. Phys. Chem. C* – 2022. – V. 126. – No. 35. – P. 14914–14921. DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c05218.

3. **Kononenko E. S.**, Skovpin I. V., Kovtunova L. M., Koptyug I. V. High-Resolution NMR of the Hydrogenation Reaction with Parahydrogen in an Inhomogeneous Magnetic Field // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2025. – V. 16. – No. 2. – P. 650–657. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.4c03154.

4. **Kononenko E. S.**, Skovpin I. V., Burueva D. B., Rogozhnikov V. N., Shefer K. I., Salanov A. N., Koptyug I. V. Hollow alumina spheres: fabrication, characterization, and their potential for *operando* magnetic resonance // *Anal. Chem.* – 2025. – V. 97. – No. 39. – P. 21258–21263. DOI: 10.1021/acs.analchem.5c01321.

5. **Kononenko E. S.**, Skovpin I. V., Burueva D. B., Rogozhnikov V. N., Gerasimov E. Yu., Kovtunova L. M., Koptyug I. V. Empowering gas-phase *operando* NMR and MRI of packed-bed reactors through rational catalyst design // *Chem. Eng. J.* – 2026. – V. 535. – P. 175379. DOI: 10.1016/j.cej.2026.175379.

Соответствие специальности 1.3.17 — «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества»

Диссертационная работа соответствует п. 1 «Атомно-молекулярная структура химических частиц и веществ, механизмы химического превращения, молекулярная, энергетическая, химическая и спиновая динамика элементарных процессов, физика и физические теории химических реакций и экспериментальные методы исследования химической структуры и динамики химических превращений», а также п. 6 «Строение, структура и реакционная способность интермедиатов химических реакций; химические механизмы и физика каталитических процессов; динамика, структура и спектроскопия каталитически активных поверхностей» Паспорта данной специальности.

Объём и структура

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и основных выводов, списка используемых сокращений, списка литературы и приложения. Включает 185 страниц, 53 рисунка (из них 7 в приложении) и 3 таблицы (из них одна в приложении). Список литературы содержит 234 наименования.

Работа проводилась по плану НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск), в рамках проектов РФФИ №19-13-00047 (руководитель Коптюг И. В.), РФФИ №19-29-10003 (руководитель Коптюг И. В.), РФФИ №19-53-12013 (руководитель Коптюг И. В.), РФФИ №22-43-04426 (руководитель Коптюг И. В.), РФФИ №25-13-00053 (руководитель Коптюг И. В.).

Благодарности

Автор выражает особую благодарность научному руководителю Коптюгу Игорю Валентиновичу, за неоценимый вклад в выполнение данной работы, постоянное внимание к её содержанию и результатам, а также за переданные фундаментальные знания и опыт в области магнитного резонанса и физической

химии. Автор выражает искреннюю признательность за формирование научного и критического подхода к исследованию, требовательности к качеству научной работы и умения ставить и решать сложные исследовательские задачи.

Также соискатель благодарен своему первому научному руководителю – д.х.н. Ковтунову Кириллу Викторовичу, который способствовал формированию интереса к исследовательской деятельности и на начальном этапе вдохновил на занятие научными исследованиями.

Соискатель выражает благодарность коллективу лаборатории магнитно-резонансной микротомографии МТЦ СО РАН за помощь в выполнении работы. В частности:

к.х.н. Сковпину И. В. за существенную помощь в проведении экспериментов, участие в разработке и модернизации экспериментальных установок, а также за ценные практические рекомендации;

к.х.н. Буровой Д. Б. за поддержку, профессиональные советы по организации научной работы и консультирование при проведении экспериментальных исследований;

Автор также выражает благодарность к.х.н. Ковтуновой Л. М., PhD Федорову А. и к.х.н. Рогожникову В. Н. за синтез катализаторов и полых носителей, использованных в рамках данной работы, а также к.ф.-м.н. Трепаковой А. И. за опыт научного взаимодействия на раннем этапе исследовательской деятельности, который способствовал формированию самостоятельности, ответственности и умения принимать научные решения.

Отдельная благодарность выражается дирекции и коллективу МТЦ СО РАН за благоприятную рабочую атмосферу, доброжелательное отношение и поддержку, способствующие эффективной научной деятельности.

Особую благодарность автор выражает своим родителям и близким — за неизменную поддержку, понимание, терпение и веру в успешное завершение работы.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Литературный обзор состоит из четырёх основных разделов. В разделе 1.1 рассмотрены возможности ядерного магнитного резонанса (ЯМР) для *operando* исследований гетерогенных каталитических реакций, приведены необходимые сведения об одномерной и двумерной спектроскопии ЯМР, обсуждается влияние гранул катализатора на однородность магнитного поля и чувствительность, а также анализируются методы компенсации неоднородностей поля. Раздел 1.2 посвящён методам гиперполяризации, их физическим основам, преимуществам и ограничениям, с акцентом на гиперполяризацию на основе параводорода. В разделе 1.3 рассматриваются принципы магнитно-резонансной томографии (МРТ), импульсные последовательности, применимые для *operando* МРТ гетерогенных реакторов, дан обзор работ по МРТ жидко- и газофазных каталитических процессов. В разделе 1.4 обсуждаются особенности проектирования реакторов, совместимых с МР исследованиями.

1.1. Ядерный магнитный резонанс для *operando* исследований каталитических реакций

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) является одним из немногих методов, позволяющих неинвазивно и количественно исследовать состав реакционной среды и динамику реакционных процессов в каталитическом реакторе непосредственно во время его работы. В то же время использование метода для изучения гетерогенных каталитических систем сопряжено с рядом ограничений, связанных главным образом с неоднородностью магнитного поля и низкой чувствительностью.

Проведение *operando* исследований ЯМР и МРТ требует размещения каталитического реактора в чувствительной области спектрометра, что накладывает ограничения на его геометрию и используемые материалы. При этом наличие гранулированного катализатора приводит к дополнительным локальным

неоднородностям магнитного поля, что, в свою очередь, вызывает уширение и искажение формы спектральных линий, и снижение чувствительности метода.

В настоящем разделе кратко рассматриваются основы одномерной и двумерной спектроскопии ЯМР, необходимые для понимания принципов регистрации сигналов и формирования многомерных спектров. Далее обсуждается влияние гранул катализатора на однородность поля и чувствительность метода, а также анализируются импульсные последовательности, направленные на компенсацию эффектов, вызванных неоднородностью магнитного поля, за счёт управления спиновой динамикой и когерентностями, с акцентом на подходы, применимые к *operando* исследованиям каталитических реакций.

1.1.1. Основы одномерного и двумерного ЯМР

Согласно квантовой механике, ориентация ядерного спина может принимать лишь дискретные значения: $I, (I - 1), \dots, -I$ (для протона $I = 1/2$ и проекция спина может быть равна $1/2$ или $-1/2$). Таким образом, каждое ядерное состояние со спином I имеет $(2I + 1)$ -кратное вырождение. Однако при помещении атома в постоянное однородное магнитное поле B_0 это вырождение снимается. Магнитный момент ядра взаимодействует с внешним полем, что приводит к расщеплению уровней энергии:

$$E = -(\mu B_0) = -\gamma \hbar B_0 I_z = -g \beta B_0 I_z,$$

где \hbar – приведенная постоянная Планка, γ – гиромагнитное отношение ядра, g – g-фактор, β – ядерный магнетон, I_z – проекция ядерного спина на направление магнитного поля (ось z). Для ядер с положительным γ наименьшая энергия соответствует ориентации спина вдоль направления магнитного поля и обозначается символом $|\alpha\rangle$, тогда как противоположное направление спина соответствует более высокой энергии и обозначается символом $|\beta\rangle$.

Так как в реальном образце содержится большое число ядер, измеряемый сигнал определяется их суммарным вкладом. Чтобы учесть совокупное поведение

всех ядер, вводят макроскопическую величину – вектор намагниченности \vec{M} , который представляет собой результирующую магнитную поляризацию ансамбля спинов. В равновесии при наличии внешнего поля вектор намагниченности направлен вдоль этого поля.

Для регистрации ядерного магнитного резонанса необходимо индуцировать переход между энергетическими уровнями ядерных спинов, что эквивалентно отклонению вектора \vec{M} от равновесного положения. Такой переход реализуется под воздействием радиочастотного (РЧ) поля B_1 , прикладываемого перпендикулярно полю B_0 . При этом переход между уровнями возможен только при условии резонанса. Частота радиочастотного возбуждения должна совпадать с частотой прецессии ядерного спина вокруг поля B_0 . Эта частота называется ларморовой и определяется выражением:

$$\omega_0 = \gamma B_0.$$

В первых спектрометрах ЯМР резонансные условия достигались двумя способами. В первом варианте при фиксированной частоте радиочастотного поля B_1 изменяли напряжённость постоянного поля B_0 (так называемая развёртка по полю). Во втором — величину поля B_0 оставляли постоянной, а перестраивали частоту генератора, формирующего радиочастотное возбуждение B_1 (развёртка по частоте). Такой способ регистрации спектра назывался стационарным. Его главным недостатком было ограниченное разрешение, зависящее от шага изменения параметра, что приводило к существенно увеличенному времени регистрации спектра.

Современные методы ЯМР основаны на импульсном возбуждении спиновой системы. В отличие от стационарного подхода, здесь поле B_1 прикладывают на частоте, близкой к ларморовой, и только на короткий промежуток времени t . За это время вектор намагниченности успевает повернуться на угол:

$$\alpha = \gamma B_1 t.$$

Так, 90° -импульс переводит равновесную намагниченность из положения вдоль оси z в плоскость XY , а 180° -импульс инвертирует её. После окончания действия радиочастотного импульса намагниченность свободно прецессирует вокруг поля B_0 и одновременно начинает возвращаться в равновесное состояние, индуцируя сигнал в приёмной катушке — спад свободной индукции (ССИ). Чтобы преобразовать ССИ в привычный спектр ЯМР, используется преобразование Фурье.

Возвращение спиновой системы к тепловому равновесию называется релаксацией и описывается двумя основными процессами.

Первый процесс носит название продольная, или спин-решётчатая релаксация (с характерным временем релаксации T_1). Она описывает восстановление продольной компоненты намагниченности M_z вдоль внешнего поля B_0 . Микроскопически этот процесс связан с обменом энергией между спиновыми системами и окружающей средой (решёткой).

Второй процесс — поперечная, или спин-спиновая релаксация (с характерным временем релаксации T_2). Поперечная релаксация связана с утратой фазовой когерентности между индивидуальными спинами в ансамбле. Каждый магнитный момент прецессирует с собственной частотой, которая определяется как внешним полем B_0 , так и локальными возмущениями (взаимодействием диполь-дипольного типа, химическим сдвигом, обменными процессами и др.). Эти микроскопические взаимодействия приводят к тому, что частоты прецессии отдельных ядер слегка различаются. В результате их фазовые траектории постепенно рассогласовываются, и суммарная поперечная намагниченность, являющаяся векторной суммой вкладов индивидуальных спинов, убывает экспоненциально с характерным временем T_2 . В реальных экспериментах добавляется влияние неоднородностей магнитного поля, что ускоряет расфазировку. Поэтому наблюдаемое время затухания сигнала обозначают как T_2^* .

Величины T_1 и T_2 существенно зависят от физических свойств вещества. Для конденсированных фаз (жидкостей и твёрдых тел) характерные времена

релаксации зависят от подвижности молекул, вязкости, температуры и характера межмолекулярных взаимодействий. В газовой фазе времена релаксации, как правило, значительно короче, чем в жидкостях, что связано с быстрым и хаотичным тепловым движением молекул, приводящим к флуктуациям локальных магнитных полей и ускоряющим процессы обмена энергией и приводящим к рассогласованию фазовой когерентности.

Импульсные методы не только позволили существенно сократить время получения спектров и повысить чувствительность экспериментов ЯМР, но и открыли путь к развитию сложных последовательностей радиочастотных импульсов. Существенным шагом в этом направлении стала работа Э. Хана, продемонстрировавшего явление спинового эха [1]. Этот эффект позволил компенсировать влияние неоднородностей магнитного поля и стал основой для последующих импульсных последовательностей, применяемых в современной многомерной спектроскопии.

В простейшем случае регистрация сигнала ССИ или спинового эха позволяет получать классические одномерные спектры, в которых резонансная частота каждого ядра отображается вдоль одной частотной оси. Однако в сложных молекулах пики часто перекрываются, и интерпретация спектра затруднена. Для решения этой проблемы были разработаны методы многомерной спектроскопии ЯМР.

Идея двумерного (2М) эксперимента заключается во введении дополнительного интервала свободной эволюции системы спинов. Экспериментальная схема обычно включает три этапа: возбуждение системы радиочастотным импульсом; эволюцию в течение времени t_1 , регистрацию сигнала во временной области t_2 . Процедура повторяется многократно при различных значениях t_1 , в результате чего формируется двумерный массив данных $S(t_1, t_2)$. Применение двумерного преобразования Фурье позволяет перейти в частотную область и получить спектр $S(\omega_1, \omega_2)$. В таком спектре на диагонали располагаются пики, соответствующие обычным химическим сдвигам,

а перекрёстные пики содержат информацию о взаимодействиях между ядрами. В зависимости от типа импульсной последовательности эти взаимодействия могут отражать значения константы спин-спинового взаимодействия J (например, в эксперименте COSY, correlation spectroscopy [2]) или пространственные корреляции (NOESY, nuclear Overhauser effect spectroscopy [3] или ROESY, rotating frame Overhauser effect spectroscopy [4]).

Так 2М ЯМР значительно расширяет аналитические возможности метода, позволяя не только идентифицировать отдельные сигналы, но и устанавливать взаимосвязи между ними.

1.1.2. Влияние гранул катализатора на чувствительность ЯМР

Гетерогенный катализ широко используется в современной химической технологии, значительная часть промышленных процессов осуществляется с использованием зернистых слоев гранулированного катализатора [5,6]. В последние десятилетия растет интерес к реакторам проточного типа, которые упрощают затраты на производство за счет отсутствия стадии отделения катализатора от продуктов реакции [7,8]. Вместе с тем проектирование и оптимизация таких реакторов остаются сложной задачей, поскольку их эффективность определяется не только свойствами катализатора, но и сопутствующими процессами тепло- и массопереноса [9,10]. Взаимодействие этих процессов может приводить как к повышению эффективности, так и к возникновению нежелательных режимов работы [11]. Поэтому необходимо исследовать процессы, протекающие в реакторе непосредственно во время его работы.

Методы магнитного резонанса способны предоставить уникальную информацию для таких исследований, поскольку позволяют неинвазивно определять состав реакционной среды и отслеживать изменения, происходящие в ходе реакции. Однако применение ЯМР в условиях *operando* ограничено рядом факторов. Наиболее существенной проблемой является неоднородность

магнитного поля B_0 , возникающая вследствие различий магнитных восприимчивостей между твердыми каталитически активными гранулами и реакционной средой [12]. Разность магнитных восприимчивостей между фазами ($\Delta\chi$) приводит к появлению локальных градиентов магнитного поля, величина которых возрастает пропорционально произведению $\Delta\chi B_0$ [13,14]. Засыпка из каталитических гранул, помещенная в чувствительную область спектрометра, искажает магнитное поле произвольным образом, что делает компенсацию неоднородностей стандартными аппаратными методами невозможным. В результате возникает разброс частот прецессии внутри образца, который приводит к ускорению расфазировки поперечной намагниченности, сокращению наблюдаемого времени релаксации T_2^* , увеличению ширины линии и снижению интенсивности сигнала. В таком случае, если сигналы реагентов и продуктов в спектре ЯМР расположены недостаточно далеко друг от друга, различить их становится затруднительно или вовсе невозможно. Это приводит к тому, что сигналы сливаются в широкие структуры с низким ОСШ.

В жидкофазных реакциях влияние неоднородности магнитного поля, как правило, выражено слабее [15]. Это связано с тем, что магнитные восприимчивости большинства жидкостей близки к восприимчивости пористых материалов. В газовой фазе, напротив, из-за большого контраста восприимчивостей между газом и твёрдым носителем неоднородность поля возрастает, а низкая спиновая плотность, которая на три порядка меньше, чем в жидкостях, дополнительно снижает интенсивность сигнала. Всё это делает газофазные исследования особенно сложными для реализации и интерпретации [16].

Между тем для задач катализа критически важно количественное определение составов реакционной смеси для расчета конверсии и селективности. Это требует высокого спектрального разрешения и достаточного ОСШ для корректного разделения и интегрирования сигналов реагентов и продуктов. Кроме того, для мониторинга быстрых превращений и отслеживания изменений в

каталитической системе спектры необходимо получать за короткое время, не теряя при этом точности интегрирования. Однако сокращение времени T_2^* снижает эффективное ОСШ и требует компромисса между скоростью сбора данных и точностью количественного анализа. В результате, время сбора данных увеличивается до нескольких часов [17,18], а процессы, протекающие на коротких временах, усредняются и остаются неисследованными.

Поэтому для *operando* исследований каталитических процессов важную роль играет разработка методов получения высокоразрешенных спектров ЯМР в условиях неоднородного магнитного поля.

1.1.3. Методы компенсации неоднородности магнитного поля в ЯМР

Одной из фундаментальных проблем, сопровождавших развитие ЯМР с момента его открытия, являлась недостаточная однородность основного магнитного поля B_0 , приводящая к уширению спектральных линий и снижению разрешающей способности эксперимента. Несмотря на существенный прогресс в разработке аппаратных средств шиммирования, позволяющих достигать высокой однородности магнитного поля, их применимость ограничена коррекцией регулярных и плавно меняющихся искажений поля. Локальные же неоднородности, возникающие вследствие различий магнитных восприимчивостей на границах раздела двух фаз, пространственных и температурных флуктуаций, а также нестабильности поля во времени, имеют произвольный пространственный характер и, как следствие, не поддаются полному устранению аппаратным шиммированием.

На ранних этапах развития ЯМР методы аппаратного шиммирования ещё не обеспечивали высокой однородности магнитного поля, вследствие чего даже простые образцы давали спектры с существенным уширением линий. Это стимулировало разработку подходов, основанных не на коррекции поля, а на управлении спиновой динамикой и когерентностями. Такие методы легли в основу целого класса импульсных последовательностей, позволяющих получать

спектры более высокого разрешения в условиях ограниченной однородности магнитного поля.

Когерентности и их роль в компенсации неоднородностей

Для описания поведения спиновой системы в импульсных экспериментах ЯМР удобно использовать формализм матрицы плотности. В этом формализме вводится понятие квантовых когерентностей, которые соответствуют переходам между квантовыми состояниями спиновой системы и характеризуются изменением магнитного квантового числа на величину Δm . Эта величина называется порядком когерентности. При $\Delta m = \pm 1$ возникают одноквантовые когерентности (single-quantum coherence, SQC), именно они отвечают за наблюдаемый сигнал в ЯМР. При $\Delta m = 0$ возникает нульквантовая когерентность (zero-quantum coherence, ZQC), которая не даёт прямого вклада в детектируемый сигнал, но может существовать как промежуточное состояние. При $|\Delta m| \geq 2$ возникают многоквантовые когерентности (multiple-quantum coherence, MQC), которые также не наблюдаются напрямую, но могут быть преобразованы в одноквантовые.

Каждая когерентность по-разному реагирует на неоднородность магнитного поля. Пусть у группы спинов есть смещение частоты $\Delta\omega$ из-за неоднородности магнитного поля. За время t фаза когерентности изменяется на величину:

$$\varphi_n(t) = n \Delta\omega t,$$

где n – порядок когерентности.

Таким образом, для одноквантовых когерентностей расфазировка $\sim \Delta\omega \cdot t$. Для двуквантовых когерентностей вклад неоднородности удваивается, а для нульквантовой когерентности влияние неоднородности полностью исчезает. Это свойство делает выбор когерентности важным инструментом управления чувствительностью спиновой системы к неоднородностям магнитного поля. В современных экспериментах управление когерентностями осуществляется с

помощью РЧ импульсов и градиентов магнитного поля. Импульсы переводят систему из одного порядка когерентности в другой, а градиенты могут вносить дополнительные фазовые метки, которые позволяют выбирать нужный путь когерентности. Правильное управление динамикой спиновой системы во время импульсной последовательности позволяет частично или полностью компенсировать влияние неоднородности магнитного поля и получать спектры высокого разрешения.

Спиновое эхо Э. Хана

Первым принципиальным шагом на пути компенсации неоднородностей магнитного поля стало открытие Э. Ханом в 1950 году явления спинового эха [1]. Последовательность из двух импульсов $90^\circ - \tau - 180^\circ - \tau$ позволяет восстановить сигнал, потерянный из-за неоднородности поля. В первом интервале τ изохроматы с разными локальными частотами $\omega = \omega_0 + \Delta\omega$ накапливают фазовые сдвиги $\Delta\omega\tau$. Применение 180° -импульса меняет знак накопления фазы прецессии, так что во втором интервале τ фазы изменяются на противоположные: $-\Delta\omega\tau$. В результате к моменту 2τ они взаимно компенсируются, и наблюдается восстановленный сигнал, амплитуда которого, в отличие от ССИ, затухает с характерным временем, равным истинному значению T_2 .

Несмотря на фундаментальную важность этого метода, его универсальность ограничена. Спиновое эхо Э. Хана эффективно только для одноквантовой когерентности и применяется в одномерных экспериментах. Кроме того, ограничение, с которым сталкиваются в реальном эксперименте, связано с неидеальностью РЧ импульсов, которые имеют конечную длительность и действуют неодинаково на все спины. Из-за этого часть спинов может поворачиваться не строго на 180° , особенно если сигнал значительно отстроен от резонанса или если радиочастотное поле распределено по образцу неоднородно. В результате инверсия оказывается неполной, и компенсация расфазировки работает не так эффективно.

Использование многоквантовых когерентностей для борьбы с неоднородностями магнитного поля

После внедрения 2М ЯМР была предпринята попытка использовать в этих экспериментах принцип спинового эха. Для этого в середину периода эволюции t_1 добавили 180° -импульс, который должен был компенсировать фазовые сдвиги, вызванные неоднородностью магнитного поля, и тем самым повысить спектральное разрешение. Однако последующие исследования показали, что в многомерных экспериментах действие такого импульса существенно сложнее, чем в классическом одномерном случае [19–21]. Если в последовательности Э. Хана сигнал формируется исключительно за счёт SQC, то в двумерных экспериментах в ходе эволюции системы когерентности различных порядков могут вносить вклад в сигнал. В результате в 2М спектре ЯМР появляются дополнительные линии, интенсивности которых трудно предсказать из-за сложных путей эволюции спиновой системы. Более того, сами интенсивности оказывались чувствительны не только к гамильтониану системы, но и к характеристикам 180° -импульса: его длительности, фазе и однородности радиочастотного поля. Таким образом, даже небольшие отклонения от идеального импульса, которые в одномерном эксперименте главным образом влияли на эффективность компенсации неоднородности, в двумерных приводили к появлению нежелательных когерентностей и усложнению спектра [21,22].

Эти трудности показали, что прямое заимствование эха Э. Хана в 2М ЯМР не обеспечивает надёжного результата и требует новых подходов, учитывающих весь набор возможных когерентностей и их преобразований.

На этом этапе были предложены методы, основанные на селекции определённого пути когерентности и предсказуемого применения рефокусирующего неоднородности эха для выбранной когерентности. К числу таких подходов относится метод Total Spin Coherence Transfer Echo Spectroscopy (TSCOTES) [22,23], в котором удалось избежать произвольного ветвления когерентностей и получать спектры с контролируруемыми интенсивностями и

узкими линиями. Его идея состоит в возбуждении и переносе полной спиновой когерентности (т.е. когерентности максимально возможного порядка для исследуемой спиновой системы), эволюция которой не зависит от разностей химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия. Поэтому, в отличие от когерентностей более низких порядков, действие 180° -импульса не приводит к образованию новых когерентностей, и эволюция полной спиновой когерентности остаётся однозначно предсказуемой, что обеспечивает формирование спектра без лишних компонент.

Генерация полной когерентности в TSCTES достигается при помощи специального подготовительного блока, в котором система после возбуждения эволюционирует в течение времени τ , выбранного в определённом соотношении с константой спин-спинового взаимодействия. При правильном выборе τ нежелательные когерентности взаимно компенсируются, и остаётся только полная когерентность. Однако выделить полную когерентность возможно не во всех случаях. Формирование полной когерентности возможно лишь в тех случаях, когда система может быть описана через суммарный оператор спина ($I_{\pm} = \sum_k I_{k\pm}$) и отсутствует быстрое смешивание различных порядков когерентности. Поэтому в системах со слабой связью ($\Delta\nu \gg J$, где $\Delta\nu$ - разность химических сдвигов, а J - константа спин-спинового взаимодействия) или при наличии значительных анизотропных взаимодействий выделение полной когерентности затруднено, и эффективность метода снижается. Кроме того, применение данной последовательности затруднено для исследований газов, для которых характерны короткие времена релаксации T_1 и T_2 . В таких условиях подготовленная полная когерентность разрушается слишком быстро и практически не успевает эволюционировать во время эха. Поэтому применение TSCTES эффективно главным образом для жидких образцов, где времена релаксации значительно длиннее.

Другой подход основан на идее использования ZQC в качестве канала эволюции, которая по своей природе не чувствительна к неоднородностям

магнитного поля в силу того, что ее фаза определяется разностью частот участвующих спинов [24]. Если градиент магнитного поля не экстремально большой, так что два связанных спина испытывают одинаковое смещение частоты, то эта добавка взаимно сократится. Таким образом, глобальная неоднородность не вносит вклад в эволюцию ZQC, что открывает возможность получать узкие линии даже в условиях значительной неоднородности магнитного поля.

Первоначально внимание было сосредоточено на внутримолекулярной ZQC, возникающей при наличии скалярных взаимодействий между химически неэквивалентными ядрами в одной молекуле. В этом направлении были разработаны импульсные последовательности типа HZQC (Homonuclear Zero-Quantum Coherence) [25,26], позволяющие возбуждать и регистрировать внутримолекулярные ZQC. В таких экспериментах систему сначала переводят в состояние ZQC, затем когерентность эволюционирует в интервале t_1 , после чего преобразуется обратно в одноквантовую и регистрируется в период t_2 . Этот подход позволял получать спектры с узкими линиями даже при выраженной неоднородности магнитного поля и извлекать информацию о разностях химических сдвигов там, где обычные одноквантовые спектры оказывались сильно уширенными [27]. Однако возможности метода были ограничены тем, что ZQC формируется только при наличии спин-спинового взаимодействия между химически неэквивалентными ядрами, поэтому спектры отражают лишь часть структурной информации. Интенсивность регистрируемых сигналов также сравнительно невелика: при переходах из одноквантовой когерентности в нульквантовую и обратно значительная часть намагниченности теряется. Кроме того, в многоспиновых системах один и тот же сигнал может содержать вклады от разных пар ядер, что затрудняет интерпретацию спектра. В результате метод HZQC подтвердил принципиальную возможность использования нульквантовых когерентностей для получения спектров высокого разрешения в неоднородных полях, но оставался применим главным образом к сравнительно простым молекулярным системам.

В дальнейшем концепция использования нульквантовых когерентностей получила развитие в виде экспериментов с межмолекулярными ZQC (intermolecular ZQC, iZQC), формируемыми между спинами разных молекул за счёт дальнедействующих дипольных взаимодействий. В отличие от внутримолекулярных ZQC, которые ограничены наличием J-связей и специфической структурой молекулы, iZQC могут возникать в широком классе жидкостей. Это сделало возможным их использование для получения информации о химических сдвигах соединений в растворах в неоднородных магнитных полях.

Практическая реализация этого подхода основана на импульсных последовательностях с градиентной селекцией когерентностей, таких как CRAZED (COSY Revamped by Asymmetric Z-gradient Echo Detection) [28] и HOMOGENIZED (HOMOGENization by Intermolecular Zero-quantum Detection) [29]. Градиентный импульс создаёт пространственную фазовую модуляцию поперечной намагниченности вдоль оси z, которая задаёт характерную корреляционную длину l_c . Сигнал формируется только от тех пар молекул, которые находятся в пределах этой длины. Для таких пар остаточные эффекты, связанные с неоднородностью магнитного поля, определяются лишь изменением поля на масштабе расстояний l_c . Второй градиент и дополнительный РЧ импульс выбирают путь нульквантовой когерентности и подавляют остальные. В результате регистрируется спектр с узкими линиями, без уширения за счёт глобальных неоднородностей магнитного поля.

Наряду с межмолекулярными нульквантовыми когерентностями в качестве канала эволюции могут использоваться межмолекулярные одноквантовые (intermolecular single-quantum coherence, iSQC) и двухквантовые (intermolecular double-quantum coherence, iDQC) когерентности [24]. Принцип их действия аналогичен iZQC, когерентность формируется между спинами разных молекул в пределах корреляционной длины l_c . Однако глобальная неоднородность не устраняется, а проявляется в 2М спектре ЯМР в виде вытянутых сигналов. Для

iSQС частота, на которой наблюдается сигнал, одинакова в обоих направлениях, поэтому и смещение сигнала из-за неоднородности происходит на одинаковое расстояние $\Delta\omega$ в обоих направлениях. Таким образом, сигнал растягивается вдоль главной диагонали [30]. В случае iDQC ситуация отличается, в первом измерении сигнал наблюдается на сумме частот взаимодействующих спинов, поэтому эффект от неоднородности поля удваивается, а сигнал вытягивается вдоль линии с углом наклона, равным $\arctg(2)$ (Рисунок 1А) [31].

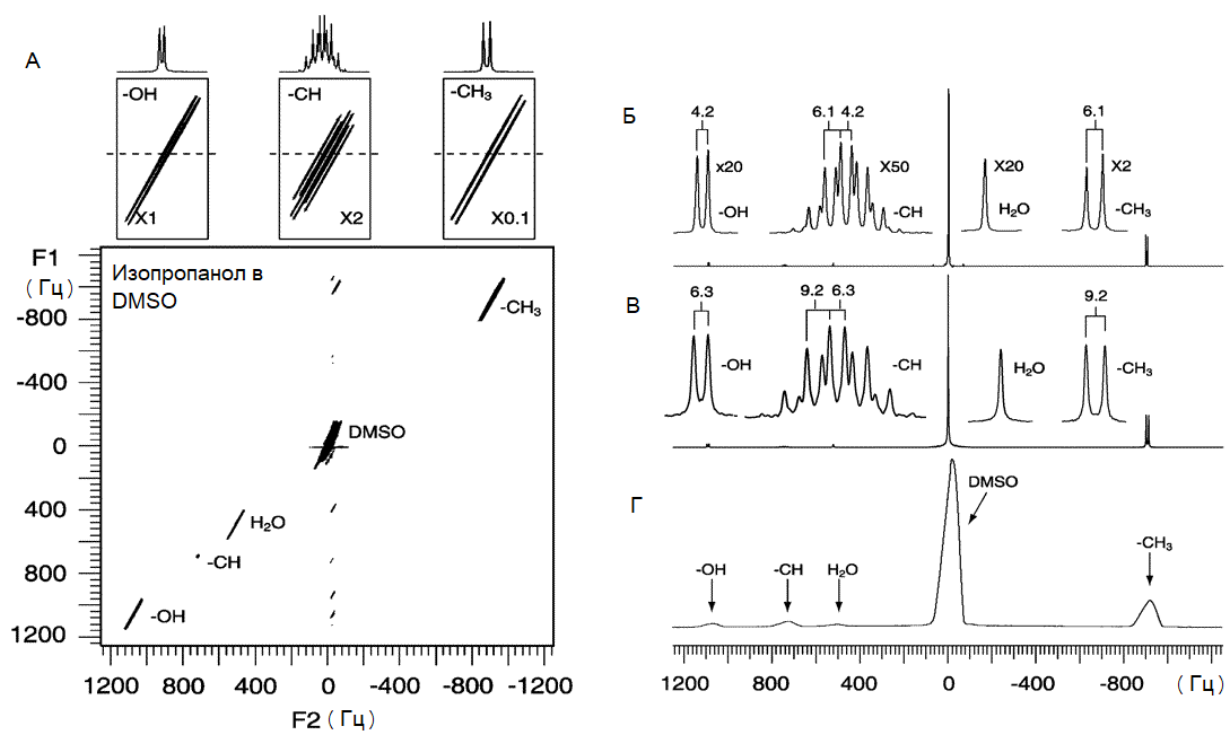


Рисунок 1. А – Псевдо-2М спектр iDQC в неоднородном поле. Области -ОН, -СН и -СН₃ расширены как по вертикали, так и по горизонтали. Б – 1М спектр ЯМР ¹Н в однородном магнитном поле. В – Сумма всех проекций 2М спектра iDQC. Г – 1М спектр ЯМР ¹Н в неоднородном поле. Одномерные спектры представляют собой траектории вдоль пунктирной линии. Общее время сбора данных составляет около 3,5 ч. Адаптировано из [31].

При анализе псевдо-2М спектров iSQС и iDQC восстановление спектра с узкими линиями возможно за счёт рассмотрения 1М спектров из псевдо-2М набора данных (Рисунок 1В). В этом случае вклад группы спинов, испытывающих разную неоднородность ΔB_0 оказываются распределены вдоль направления F1. Диапазон значений ΔB_0 , попадающих в одну точку спектра, определяется шагом дискретизации по времени эволюции t_1 , при более частой дискретизации ширина области, которая дает вклад в каждый 1М спектр псевдо-2М набора становится

более узкой, что повышает спектральное разрешение. Однако одновременно уменьшается число спинов, вносящих вклад в сигнал 1М спектров, и сигнал теряет интенсивность. Таким образом, выбор числа точек в первом направлении позволяет регулировать компромисс между спектральным разрешением и чувствительностью. Кроме того, существуют методы постобработки, при которых наклоненные сигналы сдвигаются и суммируются, что позволяет собрать их в узкие сигналы и реконструировать интенсивный спектр высокого разрешения [32]. Для упрощения обработки в последующих модификациях последовательностей в косвенное направление вводили рефокусирующие блоки (180° -импульс или симметричные градиенты), что устраняло накопление эффекта неоднородности поля в первом направлении. В результате линии в спектре становились параллельными одной из осей, и реконструкция спектра значительно облегчалась [30,33].

Таким образом, методы iSQC и iDQC не устраняют влияние неоднородности на уровне формирования когерентности, но позволяют закодировать его в двумерном пространстве так, что последующая обработка или выбор среза обеспечивает восстановление спектров с высоким спектральным разрешением. Кроме того, в отличие от iZQC, где эволюция спин-спинового взаимодействия компенсируется и мультиплетная структура не наблюдается в спектре, использование iSQC и iDQC позволяет сохранить информацию о скалярных взаимодействиях.

Вместе с тем все методы на основе межмолекулярных взаимодействий имеют значимое ограничение. Корреляционная длина l_c не может быть произвольно уменьшена. Сокращение l_c , достигаемое увеличением площади импульса градиента магнитного поля, приводит к усилению негативного влияния диффузионного движения молекул. Смещение молекул за время формирования сигнала на расстояния, сравнимые с l_c , приводят к разрушению корреляции, в результате чего интенсивность сигнала падает. В жидкой фазе данный эффект проявляется умеренно, поскольку коэффициенты диффузии относительно

невелики и существует диапазон параметров градиентов, при которых возможен оптимальный компромисс между эффективностью подавления неоднородности и потерями сигнала. В газовой фазе ситуация иная, коэффициенты диффузии на несколько порядков выше, и корреляция межмолекулярных когерентностей распадается практически мгновенно. По этой причине использование данных подходов в газах крайне ограничено. Даже при небольших градиентах сигнал быстро затухает, что делает метод малоэффективным без привлечения дополнительных средств повышения чувствительности, таких как гиперполяризация или использование повышенных давлений газа.

Помимо методов борьбы с неоднородностью магнитного поля при использовании традиционного высокопольного ЯМР, перспективным направлением является использование ЯМР в нулевом и сверхнизком магнитном поле (zero- to ultralow-field, ZULF). В этом методе внешнее магнитное поле практически отсутствует, и, следовательно, гетерогенная природа образца не влияет на спектральное разрешение [34]. Однако в настоящее время эти методы не обладают достаточной чувствительностью для изучения газофазных процессов, если только не используются соединения, меченные гетероядрами (^{19}F , ^{13}C и т. д.). Кроме того, многие методы высокопольной ЯМР, такие как МРТ, картирование потока, измерения диффузии, пространственно-разрешенная спектроскопия и т. д., в условиях ZULF ЯМР пока остаются существенно ограничены вследствие низкой чувствительности.

Также важно отметить, что помимо исследования свободной жидкости или газа внутри реактора, возможны исследования адсорбированных реагентов, продуктов и интермедиатов реакции, а также твёрдой фазы самих каталитических гранул методами твердотельного ЯМР. В отличие от жидкофазного и газофазного ЯМР, где узкие линии формируются за счёт высокой молекулярной подвижности, в твёрдых системах спектры существенно уширены вследствие диполь-дипольных взаимодействий и анизотропии химического сдвига. Для компенсации этих анизотропных взаимодействий применяется вращение образца под

магическим углом (ВМУ), что приводит к значительному сужению линий и повышению спектрального разрешения.

ЯМР ВМУ позволяет непосредственно изучать структуру поверхности катализатора, координационное окружение металлов и состояние адсорбированных соединений [35,36] и рассматривается как один из наиболее информативных методов анализа кислотных центров и поверхностных интермедиатов в цеолитах и оксидных катализаторах [37]. Несмотря на высокую информативность метода в отношении состояния катализатора и адсорбированных частиц, ЯМР ВМУ остаётся интегральным методом, регистрирующим суммарный сигнал от всего объёма образца в роторе и не обеспечивающим пространственного разрешения. В отличие от МРТ, где используются градиенты поля для пространственного кодирования, стандартные эксперименты твердотельного ЯМР ориентированы на спектральную, а не пространственную информацию.

1.2. Методы гиперполяризации

Низкая чувствительность остаётся одним из ключевых препятствий для применения ЯМР в исследованиях гетерогенных каталитических систем, особенно в условиях *operando*, где требования к пространственному и временному разрешению особенно высоки. В таких системах интермедиаты реакции часто имеют малые концентрации и короткие времена жизни, что дополнительно усложняет их регистрацию. Поэтому методы гиперполяризации, позволяющие увеличить интенсивность сигнала ЯМР на несколько порядков величины, приобретают особую значимость. В настоящем разделе приведён обзор наиболее распространённых подходов к созданию неравновесной поляризации, их физических основ, преимуществ и ограничений с акцентом на их применимость для *in situ* и *operando* изучения каталитических процессов. Особое внимание уделено методу гиперполяризации на основе параводорода, который использовался в данной работе.

1.2.1. Обзор методов гиперполяризации

Недостаточная чувствительность остаётся фундаментальным ограничением ЯМР. В состоянии теплового равновесия населённости энергетических уровней спинов ядер подчиняются распределению Больцмана, поэтому их разность даже в сильном магнитном поле спектрометра ЯМР (для характерного значения магнитного поля $B_0 \sim 10$ Тл) крайне мала при комнатной температуре:

$$\frac{N_\alpha - N_\beta}{N_\alpha + N_\beta} \approx \frac{\hbar\gamma B_0}{2KT} \sim 10^{-5}, \quad (1)$$

где N_α , N_β — населенность энергетических уровней, соответствующих $|\alpha\rangle$ и $|\beta\rangle$ состояниям, K — постоянная Больцмана, T — температура.

Интенсивность сигнала ЯМР прямо пропорциональна разности населённостей, поэтому исторически основным способом повышения чувствительности в ЯМР являлось увеличение величины внешнего магнитного поля B_0 , что привело к разработке сверхпроводящих магнитов с величиной магнитного поля до $\sim 20 - 30$ Тл. В настоящее время дальнейшее увеличение магнитного поля ограничено техническими и экономическими факторами, что делает этот путь повышения чувствительности менее доступным. Таким образом, при комнатной температуре равновесная намагниченность составляет не более 10^{-4} от максимально возможной намагниченности (как если бы все спины были ориентированы в направлении магнитного поля спектрометра). В связи с этим, эффективным альтернативным подходом является создание неравновесного состояния с заметным перенаселением отдельных уровней. Этот подход известен как гиперполяризация [38]. Такие методы гиперполяризации, как индуцированная параводородом поляризация ядер (ИППЯ), динамическая поляризация ядер (ДПЯ), спин-обменная оптическая накачка (SEOP) и другие позволяют увеличить интенсивность сигналов ЯМР на несколько порядков величины. Однако каждый из них имеет ограничения при применении в каталитических исследованиях.

Так, метод SEOP основан на переносе поляризации от электронов атомов щелочных металлов, возбужденных с помощью лазерного излучения подходящей

длины волны, на ядра благородных газов во время столкновений в газовой фазе [39]. Несмотря на высокую эффективность, данный процесс требует сложного оборудования, занимает значительное время, а получаемые гиперполяризованные газы химически инертны, что ограничивает их применение в качестве реагентов. Несмотря на эти ограничения, гиперполяризованный ксенон нашёл широкое применение в каталитических исследованиях в качестве чувствительного и в то же время химически инертного зонда. С его помощью удалось исследовать распределение пор по размерам и определить размеры каналов в высокопористых материалах (порометрия) [40–43], проследить динамику транспорта газа внутри гранул катализатора [44], а также выполнять нестационарные температурные измерения в реакционных зонах (термометрия) [45]. Кроме того, гиперполяризованный ксенон применялся в высокотемпературных исследованиях в качестве зонда при сгорании метана, где было показано, что гиперполяризованное состояние ядер благородного газа может сохраняться даже при экстремальных температурах, что открывает возможность получения изображений зоны горения методом МРТ [46].

Тем не менее, использование SEOP в каталитических исследованиях сопряжено с рядом трудностей. К ним относятся значительная сложность экспериментальной установки, высокая стоимость благородных газов, а также ограниченный выход гиперполяризованного газа за единицу времени. Эти факторы приводят к тому, что метод, хотя и обладает исключительной информативностью, остаётся преимущественно инструментом для специализированных фундаментальных исследований в области и пока не получил широкого распространения в рутинных каталитических исследованиях. В то же время метод SEOP получил широкое распространение в биомедицинских приложениях [47,48]. Благодаря химической инертности гиперполяризованный ксенон используется как контрастный агент для *in vivo* визуализации лёгочных функций и других физиологических процессов.

При тепловом равновесии упорядоченность электронных спинов имеет Больцмановское распределение, поэтому в методе ДПЯ образец охлаждают до криогенных температур (обычно < 4 К) в относительно высоком магнитном поле, что обеспечивает почти полную поляризацию электронных спинов парамагнитного агента. При облучении образца микроволновым излучением происходит передача поляризации от электронных спинов к ядерным. Полученная ядерная поляризация перераспределяется внутри ядерной спиновой системы за счёт спиновой диффузии и обеспечивает перенос поляризации на ядра, удалённые от парамагнитных центров. После накопления поляризации образец быстро растворяется в перегретом растворителе и переносится в магнитное поле спектрометра для регистрации сигнала [49]. Метод продемонстрировал эффективность при изучении ряда каталитических процессов, включая гидрирование [50], полимеризацию и метатезис олефинов [51–54] и хемосорбцию кислорода [55]. Однако его практическое использование осложнено необходимостью добавления парамагнитных веществ, применения гелиевого криостата для охлаждения до криогенных температур и источника СВЧ-излучения, что делает экспериментальную установку чрезвычайно сложной и дорогостоящей. Вместе с тем метод ДПЯ также нашёл важные применения не только в химии и физике, но и в биомедицинских исследованиях. Использование гиперполяризованных метаболитов позволяет отслеживать биохимические процессы *in vivo* в режиме реального времени с высоким контрастом [56].

На фоне этих подходов особое место занимает метод индуцированной параводородом поляризации ядер (ИППЯ), предложенный К. Бауэрсом и Д. Вейтекампом в 1986 г. [57]. Он основан на парном присоединении параводорода (спинового изомера молекулы водорода, с суммарным спином $I = 0$) к субстрату в процессе каталитического гидрирования. Использование метода ИППЯ позволяет значительно увеличить интенсивность сигналов ЯМР и облегчить исследования каталитических процессов гидрирования, причем как в жидкой, так и в газовой фазах [58]. К ограничениям подхода на текущем этапе следует отнести его применимость только к реакциям гидрирования, однако простота, низкая

стоимость и высокая эффективность делают ИППЯ наиболее удобным и перспективным инструментом для исследования каталитических систем методами на основе ЯМР.

1.2.2. Параводород

Так как метод ИППЯ основан на использовании параводорода ($p\text{-H}_2$), необходимо кратко рассмотреть его природу. Молекулярный водород H_2 существует в двух спиновых состояниях: ортоводород ($o\text{-H}_2$) и параводород. Эти спиновые изомеры водорода различаются взаимной ориентацией ядерных спинов двух протонов, что приводит к различию их квантовых состояний и, как следствие, к заметным отличиям в физических свойствах (теплоёмкости, магнитных характеристиках и электропроводности) [59]. Существование двух форм водорода объясняется требованиями симметрии квантовой механики. Волновая функция двухатомной молекулы представляется произведением функций, описывающих поступательное, вращательное, колебательное движения, а также электронные и ядерные состояния:

$$\psi = \psi_{\text{п}} \psi_{\text{вр}} \psi_{\text{кол}} \psi_e \psi_n,$$

Поскольку протоны являются фермионами, полная волновая функция должна быть антисимметричной относительно перестановки частиц. Это условие приводит к взаимосвязи между симметрией ядерной и вращательной частей волновой функции. Для вращательных уровней с чётным квантовым числом полного углового момента j функция $\psi_{\text{вр}}$ симметрична, а для нечётных j – антисимметрична. Соответственно, чётные вращательные состояния могут сочетаться только с антисимметричными ядерными функциями, а нечётные – с симметричными.

Для ядер водорода проекция спина может быть равна либо $1/2$, либо $-1/2$, в результате чего существуют два спиновых состояния, которые, как правило, обозначают α и β . Таким образом, различие в спиновых конфигурациях двух протонов приводит к существованию двух изомеров H_2 : с антисимметричной

волновой функцией (синглет, п-Н₂), и с симметричными волновыми функциями (триплет, о-Н₂):

$$\psi_{\text{пара}} = \frac{|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle}{\sqrt{2}} = |S\rangle, \quad \psi_{\text{орто}} = \begin{cases} |\alpha\alpha\rangle = |T_{-1}\rangle \\ \frac{|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle}{\sqrt{2}} = |T_0\rangle \\ |\beta\beta\rangle = |T_{+1}\rangle \end{cases} \quad (3)$$

Равновесное соотношение между п-Н₂ и о-Н₂ при заданной температуре определяется статистическими весами и распределением Больцмана по вращательным уровням с учетом кратности вырождения ядерных спиновых состояний. При комнатной температуре газ Н₂ (н-Н₂) представляет собой смесь двух изомеров, отношение между которыми близко к 1:3 (п-Н₂ : о-Н₂). При охлаждении равновесная доля параводорода возрастает, и при 77 К концентрации спиновых изомеров становятся примерно равными (Рисунок 2). При этом в отсутствие катализатора из-за разной симметрии спиновых изомеров водорода орто-пара-конверсия запрещена. Поэтому для обогащения водорода пара-изомером охлаждение проводят в присутствии парамагнитных материалов (например, оксидов железа, хрома, редкоземельных металлов или активированного угля), которые увеличивают влияние спин-спиновых или обменных взаимодействий. Данные типы взаимодействий смешивают синглетное и триплетное состояния молекулярного водорода, что разрешает переход из орто-состояния в пара-состояние [60].

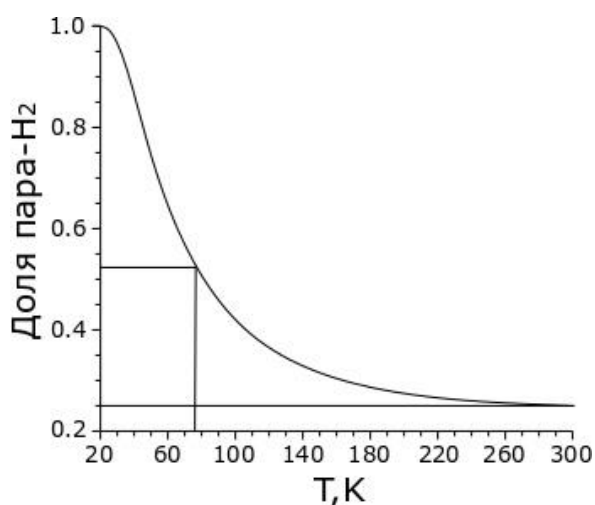


Рисунок 2. График зависимости доли параводорода в смеси от температуры в условиях теплового равновесия.

Следует отметить, что в спектрах ЯМР ортоводород в газовой фазе проявляется в виде широкого и низкоинтенсивного сигнала, что обусловлено очень короткими временами поперечной релаксации [61]. По этой причине ортоводород в газовой фазе, как правило, не учитывается при проведении количественных оценок конверсии в реакциях гидрирования с использованием методов ИППЯ, поскольку его вклад не может быть надёжно определен.

1.2.3. Индуцированная параводородом поляризация ядер (ИППЯ)

Метод ИППЯ основан на каталитическом гидрировании с использованием $p\text{-H}_2$. Сам по себе $p\text{-H}_2$ не видим в ЯМР, т.к. его суммарный спин $I = 0$. Но если в процессе каталитического гидрирования атомы $p\text{-H}_2$ присоединяются к молекуле субстрата в химически неэквивалентные положения, то их симметрия нарушается. В этой ситуации синглет перестаёт быть собственным состоянием ядерного спинового гамильтониана и раскладывается на комбинацию собственных состояний продукта. Это и приводит к снятию запрета на переходы между энергетическими подуровнями и появлению сигнала ЯМР.

В зависимости от того, в каком поле протекает реакция, различают два варианта проведения эксперимента.

Если реакция протекает непосредственно в сильном магнитном поле спектрометра ЯМР, то разность химических сдвигов между двумя протонами, пришедшими из $p\text{-H}_2$, в большинстве случаев может оказаться существенно больше значения константы спин-спинового взаимодействия ($\Delta\nu \gg J$). В этих условиях спиновая система обозначается как AX, а базис собственных функций практически не отличается от чистых состояний $|\alpha\beta\rangle$ и $|\beta\alpha\rangle$. Поэтому изначальное синглетное состояние $p\text{-H}_2$ оказывается перераспределено между этими уровнями. Это приводит к появлению антифазных дублетов в спектре ЯМР ^1H : два компонента сигнала разнесены на величину константы спин-спинового взаимодействия J и имеют противоположные фазы (Рисунок 3Б). Такой режим

проведения эксперимента ИППЯ носит название PASADENA (parahydrogen and synthesis allow dramatically enhanced nuclear alignment) [62].

В другом случае реакция протекает в слабом магнитном поле, где разность химических сдвигов атомов водорода в продукте реакции меньше или сопоставима с константой спин-спинового взаимодействия ($\Delta\nu \approx J$), и система обозначается как АВ. В слабопольном пределе собственные функции гамильтониана – это совокупность синглета $|S\rangle$ и триплета $|T\rangle$. Благодаря присоединению молекулы $p\text{-H}_2$ к субстрату населённость в результате реакции оказывается целиком в синглетном состоянии. Далее продукты адиабатически переносятся в сильное магнитное поле. При постепенном увеличении B_0 синглетное состояние эволюционирует, смешиваясь с $|T_0\rangle = \frac{1}{2}(|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle)$, и в пределе сильного поля практически полностью проецируется в одно из состояний $|\alpha\beta\rangle$ или $|\beta\alpha\rangle$ (в зависимости от знаков $\Delta\nu$ и J). Такой режим проведения эксперимента ИППЯ носит название ALTADENA (adiabatic longitudinal transport after dissociation engenders nuclear alignment). Таким образом, в отличие от PASADENA, в ALTADENA перенаселённым оказывается только один уровень, а не два. Это приводит к асимметричной картине спектра (Рисунок 3В) [63].

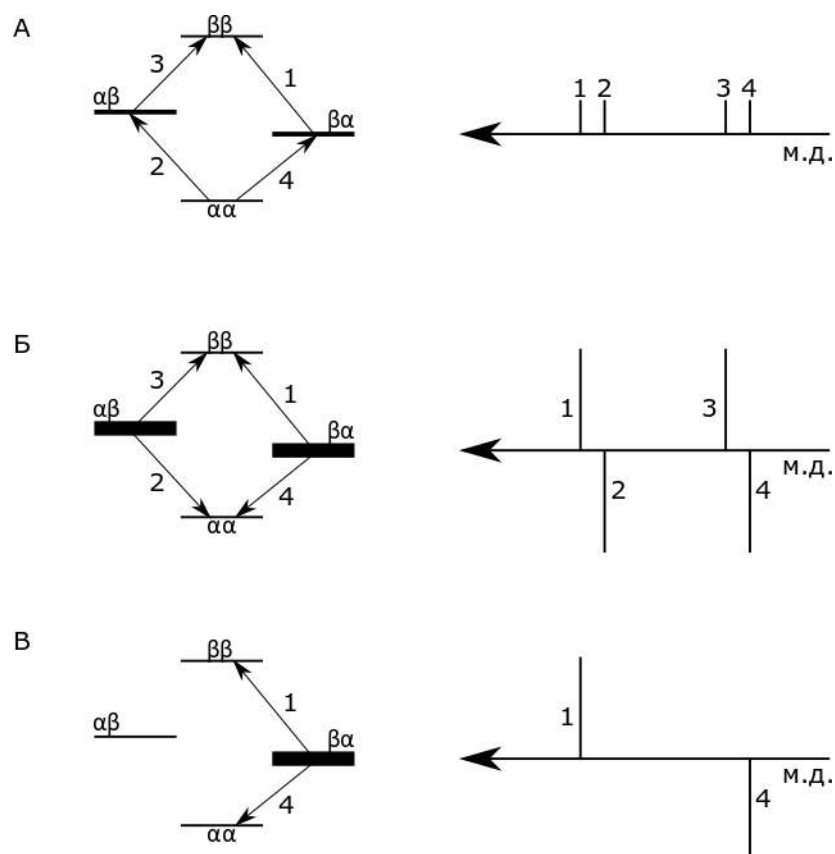


Рисунок 3. Заселенность спиновых уровней и спектр ЯМР для (А) Больцмановского распределения, в (Б) PASADENA и (В) ALTADENA экспериментах.

Для изучения гетерогенных каталитических реакторов в режиме *operando* реакцию гидрирования необходимо проводить в сильном магнитном поле спектрометра, то есть в условиях PASADENA. Однако, как отмечалось ранее (см. раздел 1.1.2), присутствие гранул катализатора приводит к выраженной неоднородности магнитного поля внутри реакционного объёма и уширению сигнала в спектре. В таких условиях антифазные сигналы, возникающие в эксперименте PASADENA, оказываются особенно чувствительными к дефазировке. При уширении сигнала происходит частичная компенсация положительных и отрицательных компонент, в результате чего их интенсивность при прогрессивном уширении спадает значительно быстрее, чем у синфазных сигналов [64]. Это может нивелировать выигрыш в чувствительности, достигаемый благодаря гиперполяризации. Таким образом, для успешного применения ИППЯ в *operando* исследованиях гетерогенных реакторов необходимо разрабатывать подходы, позволяющие получать высокоразрешённые спектры ЯМР даже в условиях неоднородного магнитного поля.

1.3. Магнитно-резонансная томография для *operando* исследований каталитических реакций

Для исследования гетерогенных каталитических реакторов в режиме *operando* необходимы методы, дающие не только усреднённую информацию о составе образца, но и пространственное распределение концентраций, температур и потоков в реакторе. Традиционные методы анализа, такие как хроматография и масс-спектрометрия, при регистрации состава на выходе реактора, как правило, дают усреднённую по объёму информацию и не позволяют напрямую наблюдать локальные эффекты, связанные с массо- и теплообменом. Локальные измерения с использованием пробоотборных капилляров или термопар возможны лишь в ограниченном числе положений внутри реактора и вносят изменения в исследуемую систему. Оптические методы, такие как инфракрасная и рамановская спектроскопия, допускают локальные измерения без отбора проб, однако они ограничены по числу доступных точек и, как правило, не позволяют исследовать процессы, протекающие в глубине зернистого каталитического слоя.

На этом фоне методы ЯМР, а именно магнитно-резонансная томография (МРТ) и спектроскопия (МРС), представляют особый интерес, поскольку позволяют неинвазивно регистрировать распределения спиновой плотности, релаксационных и динамических параметров в объёме реактора и тем самым напрямую связывать наблюдаемые распределения концентраций и температур с локальной каталитической активностью.

В данном разделе рассматриваются принципы и возможности применения МРТ для *operando* исследований каталитических реакций. Сначала кратко излагаются основы пространственного кодирования и импульсных последовательностей, наиболее применимых для визуализации каталитических процессов в газе. Далее обсуждаются реализованные на практике подходы к МРТ гетерогенных процессов в жидкой и газовой фазах, включая использование метода ИППЯ для компенсации низкой чувствительности в газе. Особое внимание уделяется тем методическим ограничениям, которые возникают при

работе с гранулированными катализаторами и антифазной намагниченностью, а также стратегиям их преодоления.

1.3.1. Основы МРТ

МРТ представляет собой метод ЯМР, дополненный механизмами пространственного кодирования, которые позволяют получать изображение распределения ядерных спинов внутри образца. В отличие от классической спектроскопии, где регистрируется интегральный отклик от всего объема чувствительной области спектрометра, МРТ позволяет картировать распределение плотности ядерных спинов, а также релаксационных и динамических параметров в заданном объеме. Для *operando* исследований каталитических реакторов этот подход особенно ценен, поскольку предоставляет возможность наблюдать локальные изменения состава, перемещение реагентов и продуктов, идентифицировать области образования продуктов и границы раздела фаз непосредственно во время реакции.

Пространственная локализация сигналов в МРТ достигается с помощью линейных градиентов магнитного поля, которые накладываются на основное поле B_0 .

Если в момент регистрации сигнала включить постоянный градиент, например, вдоль оси z , магнитное поле в разных точках объема примет вид $B(z) = B_0 + G_z z$, а ларморова частота станет функцией координаты $\omega(z) = \gamma(B_0 + G_z z)$. Таким образом, спины, находящиеся на различных координатах по оси Z , прецессируют с разными частотами, и регистрируемый сигнал представляет собой суперпозицию этих колебаний. Частота каждой компоненты линейно зависит от положения спина, поэтому такое кодирование пространственной координаты называют частотным. Во время считывания сигнала постоянный градиент создаёт линейное распределение частот, и за одну запись сигнала получают информацию, соответствующую целой линии в

пространстве волнового вектора (k-пространстве), где соответствующее значение в k-пространстве задаётся как

$$k_z = \gamma \int G_z(t) dt.$$

Кодирование положения по другим направлениям осуществляется с помощью градиентов, подаваемых в течение импульсной последовательности до начала регистрации сигнала. Пока действует градиент, частота прецессии ядерных спинов становится координатно зависимой, и спин в точке с координатой (x, y) накапливает дополнительные фазовые сдвиги $\varphi_x(x) = \gamma G_x x t_x$ и $\varphi_y(y) = \gamma G_y y t_y$. После выключения градиента частота снова становится одинаковой для всех спинов, но накопленная фаза сохраняется и служит меткой их положения. При многократном повторении эксперимента с различными амплитудами градиентов G_x и G_y система проходит различные значения фазового кодирования, и каждая комбинация амплитуд добавляет новую линию в k-пространстве.

Полный сигнал трёхмерной (3М) МРТ можно записать как

$$S(k_x, k_y, k_z) = \iiint \rho(x, y, z) e^{-i(k_x x + k_y y + k_z z)} dx dy dz,$$

где $\rho(x, y, z)$ — распределение плотности спинов в выделенном объёме. После завершения измерений выполняется обратное трёхмерное преобразование Фурье, которое восстанавливает пространственное распределение сигнала $\rho(x, y, z)$. Таким образом, каждый элемент реконструированного объёма (воксель) соответствует определённой области пространства и характеризуется интенсивностью, пропорциональной локальной концентрации спинов. В стандартных трёхмерных последовательностях одно направление кодируется с помощью частотного кодирования во время регистрации сигнала, а два других – с помощью фазового.

1.3.2. Импульсные последовательности для *operando* МРТ

Наиболее простой импульсной последовательностью, использующей такой принцип, является последовательность, основанная на эффекте спинового эха (conventional spin echo, CSE). Она состоит из возбуждающего импульса 90° , за которым через интервал τ следует инвертирующий импульс 180° (Рисунок 4). Во время задержки τ подаются фазовые градиенты, частотный градиент включается во время регистрации сигнала. Инвертирующий импульс компенсирует расфазировку намагниченности, вызванную неоднородность магнитного поля, и позволяет получать изображения с контрастом, определяемым истинным временем поперечной релаксации T_2 [65]. Далее следует задержка на восстановление продольной намагниченности. После этого импульсная последовательность повторяется с новыми значениями фазокодирующих градиентов. Время между возбуждающим импульсом и регистрацией сигнала называется временем эха (echo time, TE), а время между повторениями обозначается как TR (repetition time).

Несмотря на устойчивость к неоднородностям магнитного поля, последовательности на основе спинового эха сравнительно редко применяются в *operando* исследованиях каталитических реакторов. Главная причина заключается в том, что сигнал регистрируется в момент формирования эха, тогда как в гетерогенных реакторах времена поперечной релаксации ядерных спинов обычно малы, и существенная часть сигнала успевает отрелаксировать ещё до достижения момента TE. При этом задержку τ нельзя сделать сколь угодно короткой, т.к. между РЧ импульсами требуется время на приложение фазокодирующих градиентов. В результате минимально возможное значение TE остаётся достаточно большим и поэтому может быть неприемлемым для визуализации газов.

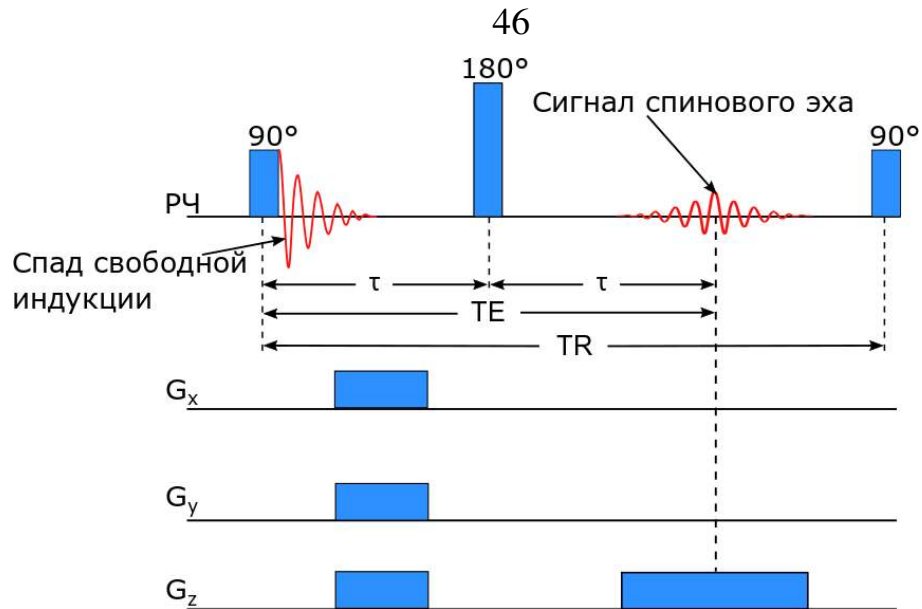


Рисунок 4. Схема импульсной последовательности CSE.

Для ускорения регистрации была предложена серия модификаций CSE, наиболее известная из которых – fast spin echo (FSE) [66]. В этой схеме после первого 180° -импульса подаётся серия дополнительных рефокусирующих импульсов, благодаря чему в пределах одного цикла TR формируется несколько эхо-сигналов, каждый из которых используется для записи новой строки k-пространства. Это позволяет сократить время измерения в несколько раз. Однако при исследовании газовых систем применение FSE ограничено. Длительные последовательности с множеством 180° -импульсов приводят к заметной необратимой потере фазовой когерентности из-за коротких времён T_2 и высокой диффузионной подвижности молекул, поэтому сигнал эха быстро ослабевает.

Другой широко используемый тип импульсной последовательности основан на эффекте градиентного эха (gradient echo, GRE) [67], в котором рефокусировка осуществляется не 180° -импульсом, а сменой знака градиента (Рисунок 5). После возбуждения спинов импульсом с углом поворота α отрицательный градиент рассогласовывает фазы спинов, а последующий градиент противоположного знака компенсирует накопленные фазы, в результате чего в момент времени TE возникает градиентное эхо. В отличие от CSE, здесь не происходит инверсии спинов, а восстановление сигнала определяется эффективным временем T_2^* , что делает GRE более чувствительным к неоднородностям магнитного поля, но

позволяет значительно сократить времена TE и TR и тем самым существенно ускорить регистрацию и сохранить больше поперечной намагниченности для образцов с коротким значением T_2^* .

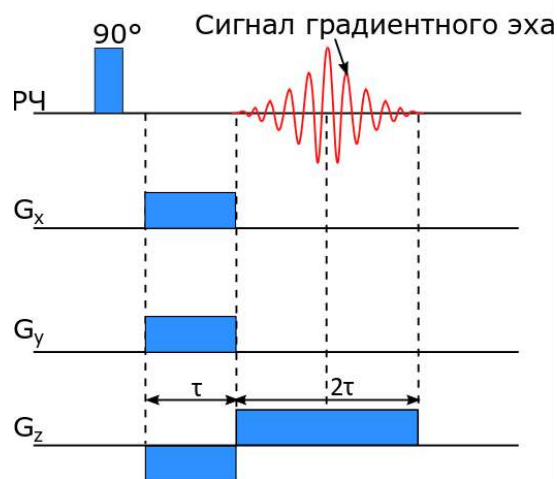


Рисунок 5. Схема импульсной последовательности GRE.

Для дальнейшего уменьшения длительности эксперимента были разработаны модификации градиентного эха, одной из которых является импульсная последовательность FLASH (fast low-angle shot) [68]. В этой последовательности используются малые углы возбуждения ($5\text{--}30^\circ$) и короткие времена повторения, что обеспечивает быстрое получение трёхмерных изображений. После каждого цикла остаточная поперечная когерентность разрушается с помощью градиентов-спойлеров, что ускоряет получение изображения. Несмотря на использование малых углов, в случае газофазных образцов, где времена релаксации короткие и насыщение незначительно, возможна работа и при больших углах возбуждения. Благодаря высокой скорости и простоте реализации последовательность FLASH является одной из наиболее подходящих для исследований газов в режиме *operando*, когда требуется быстрое обновление изображения и фиксация динамических изменений в реакторе.

Помимо CSE и GRE существуют импульсные последовательности, не формирующие эхо, вместо этого в них используется сигнал ССИ. К ним относятся UTE (ultra-short echo time) и ZTE (zero echo time) [69]. Такие последовательности применяются, когда времена T_2^* настолько коротки, что сигнал исчезает ещё до

формирования эха. В этом случае регистрация ССИ позволяет регистрировать сигнал практически сразу после возбуждения. В отсутствие рефокусировки сигнал подвержен значительному влиянию неоднородности магнитного поля, что приводит к искажению фаз и снижению точности восстановления геометрии. Кроме того, регистрация начинается почти одновременно с окончанием возбуждающего импульса. В последовательностях UTE и ZTE часть сигнала часто теряется из-за аппаратного «мертвого времени», что усложняет количественный анализ. Кроме того, такие методы требуют более сложных алгоритмов реконструкции, особенно при радиальном или спиральном заполнении k -пространства.

Хотя частотное кодирование существенно ускоряет получение изображений, оно не всегда применимо. В ситуациях, когда необходимо получить и пространственную, и спектральную информацию, пространственные координаты кодируются тремя фазовыми градиентами, а ССИ или сигнал эха используется для восстановления спектра. Такой подход необходим, например, в методе MRSI (magnetic resonance spectroscopic imaging). Результатом применения импульсной последовательности в случае использования трех фазокодирующих градиентов является четырёхмерный массив данных, содержащий трёхмерное распределение вокселей и спектр ЯМР в каждом из них. Таким образом, метод позволяет определять пространственную информацию о химическом составе внутри образца или строить карты распределения температуры по изменению ширины линии или химического сдвига в спектре в зависимости от температуры. Метод MRSI особенно полезен при изучении каталитических реакторов, где важно визуализировать каталитически активные области реактора.

Существует еще один механизм пространственного кодирования, который основан на использовании селективных радиочастотных возбуждающих импульсов, подаваемых во время действия линейного градиента. В этом случае возбуждаются только те спины, для которых ларморова частота попадает в диапазон частот возбуждения импульса. Такой принцип используется для выбора

срезы (slice selection). Так, при подаче градиента, например, вдоль оси Z, возбуждаются лишь спины, находящиеся в слое, удовлетворяющем условию резонанса $\Delta\omega = \gamma(B_0 + G_z\Delta z)$. Это позволяет формировать изображения отдельных слоёв без фазового кодирования по третьему направлению.

Однако селективные импульсы неизбежно имеют бóльшую длительность по сравнению с жёсткими импульсами. Чем уже требуемая полоса возбуждения, тем дольше должен быть импульс, чтобы обеспечить заданный профиль возбуждения (толщину слоя). В результате длительность селективного импульса обратно пропорциональна ширине полосы возбуждения ($\Delta\omega$), что на практике означает необходимость использования импульсов с длительностью десятки миллисекунд для получения тонких слоёв. В газовых системах с короткими T_2^* сигнал может значительно ослабнуть уже во время действия импульса, а при неоднородностях B_0 профиль выбранного слоя будет искажаться. Поэтому, несмотря на то, что этот метод экономит время получения итогового изображения, в исследованиях газов и гетерогенных катализаторов его применяют ограниченно, предпочитая трёхмерное фазовое кодирование.

Отдельный класс методов, также использующих селективные импульсы, но с иной целью, представлен в последовательностях типа CSSI (chemical shift selective imaging) [70]. Узкополосные импульсы возбуждают только выбранный сигнал определенного соединения. Это позволяет получать карты распределения отдельных соединений, не прибегая к классу методов MRSI. Однако селективность метода определяется шириной полосы возбуждения. Чем уже требуется частотный диапазон, тем длиннее должен быть РЧ импульс. Дополнительные сложности возникают при перекрытии спектральных линий различных компонентов. В этом случае селективность к выбранному соединению падает, для её повышения применяют импульсы сложной формы (например, адиабатические импульсы), обладающие более крутым спектральным профилем.

Таким образом, выбор импульсной последовательности для *operando* МРТ в газе определяется необходимостью минимизации задержки между

возбуждающим РЧ импульсом и регистрацией сигнала из-за короткого времени поперечной релаксации. В этих условиях последовательности спинового эха менее предпочтительны, несмотря на их большую устойчивость к неоднородностям магнитного поля. Импульсные последовательности на основе градиентного эха обеспечивают существенно меньшие значения T_E и T_R , что делает их более подходящими для визуализации газовой фазы и протекания динамических процессов в каталитическом реакторе. Ещё более короткие эффективные времена задержек достигаются в последовательностях, основанных на регистрации ССИ, которые позволяют практически сразу начинать приём сигнала после возбуждения. Однако их чувствительность к неоднородностям магнитного поля существенно выше. Поэтому выбор импульсной последовательности всегда связан с поиском компромисса между устойчивостью к возможным артефактам и минимально возможной задержкой перед регистрацией.

1.3.3. Обзор работ по МРТ гетерогенных каталитических реакторов

Применение подходов МРТ стало естественным продолжением использования спектроскопии ЯМР в исследовании каталитических реакторов. Одна из ключевых задач при изучении гетерогенных каталитических процессов заключается в получении пространственно-временной информации о химическом составе и динамике реакционной среды в работающем реакторе. Традиционные методы анализа, такие как инфракрасная спектроскопия [71–73], масс-спектрометрия [74,75], хроматография [76–78] и зондовые термометры [11,79], либо вносят изменения в исследуемую систему, либо предоставляют только усреднённые данные. МРТ, напротив, позволяет неинвазивно и количественно картировать распределения концентраций, потоков и температуры, обеспечивая уникальные возможности для *operando* исследований [11,80–82].

В этом разделе рассматриваются возможности применения МРТ для жидко- и газофазных гетерогенных процессов.

1.3.3.1. МР визуализация жидкой фазы в гетерогенных многофазных каталитических процессах

Методы МРТ стали важным дополнением к существующим подходам *operando* исследований многофазных каталитических процессов, позволяя неинвазивно получать пространственно-разрешённую информацию, недоступную ранее при использовании других методов. На первом этапе развитие МРТ в катализе было связано преимущественно с визуализацией жидкой фазы в многофазных системах. Относительно высокая плотность и концентрация ядер в жидкостях обеспечивают достаточную интенсивность сигнала, что позволяет регистрировать изображения с высоким пространственным разрешением и приемлемым отношением сигнал/шум. Это сделало жидкие реагенты и растворители удобными объектами для разработки томографических методик, направленных на изучение распределения потоков, массопереноса и взаимодействия фаз внутри каталитического слоя, которые впоследствии были перенесены на визуализацию газов внутри реактора.

Постепенное развитие этой области привело к формированию нескольких ключевых направлений, включающих визуализацию распределения реагентов и продуктов, режимов течения, картирование скоростей, исследование массопереноса в пористых гранулах и развитие методов термометрии [80].

Одним из первых применений МРТ в каталитических *operando* исследованиях стала визуализация распределения жидкости в зернистых слоях из пористых гранул. Было показано, что двумерные и трехмерные МР изображения позволяют визуализировать распределение и динамику жидкости, выявить образование пленок и ривулетов (ручейков) на поверхности гранул, определить эффективность смачивания и испарения жидкости с поверхности гранул для разных типов реакторов, режимов подачи реагентов [83–87]. В исследованиях, выполненных как на изолированных гранулах, так и в зернистых слоях, было показано, что МРТ позволяет регистрировать перераспределение жидкости внутри гранулы, фиксировать процессы смачивания и испарения, а также

наблюдать их влияние на температурные и концентрационные профили во время протекания реакции [86,88–91].

Использование метода MRSI позволило количественно оценить изменение конверсии по слою реактора в реакциях этерификации [84], гидрирования и изомеризации 1-октена [92] и гидрирования α -метилстирола [93]. При этом использование быстрых импульсных последовательностей (FSE и FLASH) позволило проводить регистрацию трехмерных изображений в режиме реального времени (время получения изображения ~ 100 мс). Эти исследования позволили визуализировать рост эффективности смачивания, а также переход от непрерывного к пульсирующему потоку при увеличении расхода жидкости [85,94]. При этом переход к пульсирующему потоку жидкости существенно увеличивает эффективность массопереноса, поскольку в этом режиме жидкость и газ постоянно перемешиваются, что повышает доступность активных центров катализатора и создает более равномерное распределение температур внутри реактора [95].

Использование градиентных импульсов в ЯМР позволяет получить информацию о коэффициентах диффузии в порах каталитических гранул [86,96,97], а применение этих импульсов в МРТ позволяет создавать карты распределения скоростей потоков внутри реактора [98]. Это открыло возможность для измерения локальных скоростей жидкости в многокомпонентных системах, что имеет критическое значение для оценки применимости допущений, используемых в численных методах моделирования таких систем [99].

Дополнением к перечисленным направлениям стало развитие методов термометрии на основе ЯМР, позволяющих регистрировать распределение температуры непосредственно в работающих реакторах. Наиболее простой подход основан на использовании капсул, заполненных этиленгликолем, которые помещались в каталитическую засыпку. Зависимость химического сдвига этиленгликоля от температуры использовалась для определения локальной температуры рядом с такими капсулами [100]. Основным ограничением такого

подхода является то, что измеряется не температура катализатора или реакционной среды, а температура внутри капсулы, которая устанавливается через теплообмен со слоем. Из-за теплопотерь и конечной теплопроводности материала капсул такой подход даёт неточные значения температуры и позволяет получать данные только в местах размещения капсул, не обеспечивая картирования внутри всего слоя катализатора.

Другой метод использует температурную зависимость химических сдвигов протонов реакционной среды. Однако в гетерогенных каталитических системах его точность ограничена неоднородностями магнитного поля и вариациями состава реакционной смеси. Поэтому он применялся главным образом в реакциях с водой, где вода выступает в роли растворителя, даёт интенсивный сигнал и почти не расходуется в ходе реакции [101,102].

В 2019 году был предложен подход, основанный на диффузионно-взвешенной МРТ, где температура определяется через коэффициент самодиффузии жидких реагентов [103]. Такой метод отличается меньшей чувствительностью к неоднородностям магнитного поля и не зависит от состава реакционной среды, а также позволяет выполнять измерения в широком температурном диапазоне (до 400 °С), что делает его перспективным при исследовании высокотемпературных или экзотермических реакций, где использование капсул с этиленгликолем или воды оказывается невозможным. Однако к значительному недостатку такого подхода относится невозможность его использования для исследования пористых катализаторов. Коэффициент диффузии в пористой среде существенно зависит от геометрии и размеров пор, взаимодействия с поверхностью и степени насыщения, что полностью маскирует температурный вклад и делает невозможным получение корректных температурных карт внутри каталитического слоя.

Наиболее устойчивые результаты для гетерогенных реакторов были достигнуты при использовании сигнала ЯМР ^{27}Al от оксида алюминия, служащего носителем катализатора. Это позволило определять температуру

каталитических гранул независимо от распределения жидкой и газовой фаз и гидродинамических условий [104–107].

Методы МРТ также применяются для изучения таких реакций, как реакция Фишера–Тропша [108,109], олигомеризация этилена [110,111] и гидрирование нитрилов [97]. Однако, в таких исследованиях визуализировалась главным образом жидкая фаза, тогда как газовая фаза чаще всего регистрировалась опосредованно — по отсутствию сигнала. Получение же прямого изображения свободного газа было возможным лишь в модельных экспериментах с перфторированными газами по ядру ^{19}F [100]. Выбор этого ядра обусловлен тем, что оно обладает гиромангнитным отношением, близким к ^1H , коротким временем T_1 релаксации, и обеспечивает сопоставимую чувствительность, при этом в полученном МР изображении отсутствует фоновый сигнал от жидкой фазы, не содержащей фтор. Это обеспечивает высокий контраст изображения, полученного от газа. Несмотря на это, такие эксперименты могут рассматриваться только как модельные, поскольку перфторированные газы существенно отличаются по физико-химическим свойствам от реагентов, используемых в реальных каталитических процессах.

Эти работы не только демонстрируют расширение области применения МРТ на более сложные каталитические системы, но и подчеркивают фундаментальные ограничения визуализации газовой фазы, связанные с низкой спиновой плотностью и подвижностью газов.

Таким образом, визуализация жидкой фазы в многофазных каталитических процессах методом МРТ является наиболее развитым направлением *operando* исследований. МРТ позволяет регистрировать распределение жидкой фазы, оценивать конверсию и селективность, картировать скорости и процессы массо- и теплопереноса, а также оценивать эффективность работы реактора. Однако переход к полностью газофазным процессам требует решения принципиально иных методических задач, обусловленных ограниченной чувствительностью, что делает исследования газофазных реакций значительно более сложными.

1.3.3.2. МР визуализация газофазных гетерогенных каталитических процессов

Несмотря на существенный прогресс в визуализации жидкостей в присутствии гранул гетерогенного катализатора, применение МРТ к газофазным реакциям остаётся значительно более сложной и менее развитой областью исследований. Концентрация газов примерно на 3 порядка меньше, чем жидкости, что приводит к существенному снижению интенсивности сигнала ЯМР [80]. Кроме того, большинство газов имеют короткие времена поперечной релаксации вследствие преобладания спин-вращательного механизма релаксации, что приводит к быстрому затуханию поперечной намагниченности и требует использования импульсных последовательностей с короткими задержками между возбуждением спиновой системы и регистрацией сигнала. Дополнительные трудности возникают из-за быстрой диффузии, которая приводит к быстрой потере фазовой когерентности и затрудняет использование градиентных импульсов большой амплитуды с целью получения высокого пространственного разрешения.

Кроме того, разность магнитных восприимчивостей между газом и твердыми каталитическими гранулами значительно выше, чем между жидкостью и твёрдой фазой, что приводит к более выраженным локальным неоднородностям магнитного поля на границе фаз и к дополнительному уширению линий и снижению интенсивности сигнала. В совокупности эти факторы существенно усложняют получение изображений газовой фазы и резко ограничивают доступное пространственное разрешение.

Тем не менее, по мере того, как формировалась область жидкофазных исследований, возрастал интерес к развитию МРТ подходов, пригодных для визуализации газофазных процессов. Показано, что использование оптимизированной последовательности MRSI с ультракоротким временем эха ($T_E \sim 300$ мкс) позволяет осуществлять пространственно-разрешенную

спектроскопию реакции гидрирования этилена в монолитных реакторах [17,18,112] и зернистых слоях катализатора [113].

Также разрабатываются подходы для *operando* термометрии в газе. На ранних этапах для измерения температуры применялись капсулы, заполненные этиленгликолем [18,113], глицерином или термостойкими ионными жидкостями [103], которые помещались в каталитическую засыпку. Однако, как и в жидкофазных исследованиях, такой подход позволяет измерять температуру только в отдельных областях зернистого слоя и ограничен температурной стабильностью индикаторной жидкости. Более современные методы основаны на температурной зависимости времени продольной релаксации газа T_1 . Показано, что T_1 метана монотонно зависит от температуры в диапазоне 300 – 600 К при давлениях ≥ 5 бар, что делает возможным получение температурных карт непосредственно от газовой фазы без использования дополнительных индикаторов [114,115].

Наряду с этим предпринимаются попытки адаптировать методы МРТ для получения карт скоростей газовых потоков [116,117]. Было показано, что использование структурированных монолитных реакторов с прямолинейными каналами позволяет получать пространственно-разрешенные карты скоростей течения газа [118]. Такая геометрия обеспечивает минимальное искажение однородности магнитного поля и позволяет регистрировать распределение скоростей внутри каналов. Однако при исследовании потоков в пористых носителях произвольной геометрии чувствительность метода для визуализации течения газа оказалось недостаточной для получения достоверных результатов [119].

Стоит также отметить, что в описанных работах выбор исследуемых газофазных систем и процессов был обусловлен ограничениями метода. Реакции подбирались таким образом, чтобы химические сдвиги реагентов и продуктов существенно различались, что позволяло надёжно разделять сигналы даже при значительном уширении линий. Например, в реакции гидрирования этилена

[17,113] разность химических сдвигов между этиленом и этаном составляет ~ 4 м.д., а в реакции Сабатье регистрировали лишь увеличение интенсивности единственного сигнала метана [112]. Таким образом, сильное уширение линий и выраженные неоднородности поля существенно ограничивают перечень реакций, пригодных для визуализации.

Даже при использовании оптимизированных импульсных последовательностей достижение приемлемого ОСШ требует длительных времен накопления (время регистрации одного изображения может занимать несколько часов), что неизбежно приводит к усреднению быстрых динамических процессов. Кроме того, несмотря на большой объем полученной информации, в этих работах не было достигнуто достаточной интенсивности сигнала для получения пространственного разрешения порядка размеров отдельных каталитически активных гранул или лучше.

Значительного улучшения интенсивности сигнала в газе можно достичь за счет использования гиперполяризации, позволяющей компенсировать низкую спиновую плотность газа и повысить чувствительность МРТ на несколько порядков величины [38]. Как обсуждалось в разделе 1.2.1, наиболее простым и доступным методом гиперполяризации для гетерогенных каталитических исследований является метод ИППЯ [120,121].

Впервые эффект ИППЯ на гетерогенном катализаторе был продемонстрирован в 2007 году [122]. В этой работе было показано, что парный путь присоединения параводорода может реализовываться и в случае гетерогенного каталитического гидрирования, что открыло возможность более простого получения гиперполяризованных газов. В том же году была продемонстрирована первая МРТ визуализации гиперполяризованного пропана, полученного в реакции гетерогенного каталитического гидрирования пропена параводородом [123]. Были получены двумерные изображения модельного объекта. Усиление сигнала составило около 300 раз по сравнению с термически равновесным газом, что позволило регистрировать изображения с

пространственным разрешением $\sim 0,5$ мм, сравнимые по интенсивности с изображениями, полученными с использованием жидкости. Дальнейшее развитие этого направления привело к получению трехмерных МРТ изображений гиперполяризованного пропана [124], что подтвердило возможность ИППЯ компенсировать низкую чувствительность МРТ в газовой фазе.

Несмотря на то, что в данных работах была показана возможность увеличения ОСШ за счет гиперполяризации газов методом ИППЯ, процесс гидрирования протекал вне спектрометра (т.е. в условиях ALTADENA), что имеет свои преимущества. Во-первых, в эксперименте ALTADENA перенаселенным оказывается либо подуровень $\alpha\beta$, либо $\beta\alpha$, и возможными оказываются только два перехода, что приводит к появлению в спектре ЯМР двух достаточно разделённых сигналов, менее подверженных взаимной компенсации при уширении из-за неоднородности магнитного поля. Во-вторых, значительное разделение положительной и отрицательной компонент спектра существенно упрощает применение селективных РЧ импульсов, которые использовались для возбуждения только одного из сигналов. Это особенно важно, поскольку при получении МРТ изображения все сигналы ЯМР, формируемые внутри одного вокселя, суммируются. Поэтому одновременное присутствие положительной и отрицательной компонент приводит к их взаимной компенсации уже на стадии регистрации сигнала. Использование селективных РЧ импульсов, возбуждающих только один из переходов, исключает такую компенсацию и обеспечивает сохранение сигнала при построении МРТ изображений [123,124].

В случае *operando* исследований реактор помещается в чувствительную область спектрометра и реакция протекает в режиме PASADENA, что приводит к генерации антифазного спинового порядка, для которого характерна антифазная форма сигнала ЯМР. Из-за этого возбуждать селективным импульсом только положительную часть сигнала становится проблематично. Вместе с тем, в работе [125] было показано, что возбуждение антифазного порядка неселективным РЧ импульсом приводит к возникновению биений интенсивности в МРТ

изображениях в зависимости от TE. Это происходит из-за эволюции намагниченности под действием спин-спинового взаимодействия после приложения возбуждающего РЧ импульса, которая приводит к периодическому возникновению синфазной поперечной намагниченности. Синафазная и антифазная поперечные намагниченности колеблются в противофазе. Таким образом, при правильном подборе значения TE можно выбрать момент, в который будет наблюдаться максимум синфазной намагниченности.

Однако помимо взаимной компенсации положительных и отрицательных компонент при получении МРТ изображений, антифазная намагниченность приводит к аналогичному эффекту при получении спектров. В условиях неоднородного магнитного поля уширение линий вызывает частичное перекрытие антифазных компонент сигнала ЯМР, и их взаимная компенсация при прогрессивном уменьшении спектрального разрешения приводит к ускоренному уменьшению интенсивности по сравнению с синфазным сигналом [64]. Поэтому при использовании методов спектроскопической визуализации, таких как MRSI, существенная часть усиления сигнала, полученного за счёт гиперполяризации, может теряться.

Первая попытка применить ИППЯ для получения МРТ изображений каталитического реактора с помощью метода MSRI была предпринята в 2008 году, когда для микроканального реактора были получены карты распределения продукта и скоростей потока [126]. Несмотря на инновационность работы, авторы отмечали выраженное негативное влияние неоднородности магнитного поля на интенсивность антифазного сигнала. Поэтому, чтобы избежать взаимной компенсации положительных и отрицательных компонент спектра, авторы использовали импульсную последовательность, преобразующую антифазную намагниченность в синфазную, что позволило получить корректные МРТ изображения [127].

Существенную роль в этих работах играла также конфигурация каталитического слоя. Для визуализации реакции использовался микрореактор со

вставкой из стекловолоконного носителя с нанесенным на поверхность порошкообразным катализатором, который, вероятно, вносил меньшие искажения однородности магнитного поля по сравнению с гранулированными слоями, характерными для промышленных реакторов. Так, в недавней работе [128], выполненной с использованием гранулированной каталитической засыпки, визуализация гиперполяризованного газа оказалась возможной лишь в пространстве между слоями. Часть этих ограничений, по-видимому, была связана с использованием импульсной последовательности на основе спинового эха без преобразования антифазной намагниченности в синфазную, что приводило к ещё более выраженной потере сигнала в условиях сильных неоднородностей. В то же время отказ от такого преобразования может быть оправдан, когда целью является оценка усиления сигнала, получаемого за счёт ИППЯ. Это связано с тем, что преобразование накладывает ограничения на задержки между РЧ импульсами и увеличивает T_E , что неизбежно сопровождается релаксацией и, соответственно, потерей части гиперполяризации.

Следует также отметить, что усиление интенсивности сигнала за счёт ИППЯ в настоящее время ограничено только продуктами гидрирования. Это существенно сужает круг реакций, доступных для визуализации, и ограничивает применение метода только процессами каталитического гидрирования.

Другим решением, позволяющим преодолеть проблему недостаточного спектрального разрешения, является разработка реакторов, минимизирующих возмущение магнитного поля в чувствительной области спектрометра. Концепции и примеры проектирования таких реакторов подробно рассматриваются в разделе 1.4.

Все перечисленные исследования сыграли важную роль в развитии подходов МРТ для изучения гетерогенных процессов в газовой фазе. Однако, несмотря на достигнутый прогресс, эта область остаётся значительно менее развитой по сравнению с МРТ процессов в конденсированной фазе. Вместе с тем изучение каталитического гидрирования в газовой фазе методом МРТ

представляет собой актуальную задачу, способную дать уникальную информацию о распределении концентраций, скорости потока и локальной активности катализатора. Дальнейшее развитие этого направления связано, с одной стороны, с созданием импульсных последовательностей, учитывающих особенности антифазной намагниченности, а с другой – с разработкой геометрий реакторов, совместимых с МР исследованиями и минимально искажающих однородность магнитного поля.

1.4. Каталитические реакторы, совместимые с МР исследованиями

В предыдущих разделах основное внимание уделялось методическим аспектам использования ЯМР и МРТ для изучения каталитических систем. Однако возможность применения этих подходов к реальным каталитическим процессам определяется не только выбором импульсной последовательности, но и конструкцией самого реактора, который должен одновременно обеспечивать необходимые температуры, давления, режимы массообмена и при этом оставаться совместимым с ограничениями спектрометра ЯМР. На практике это приводит к необходимости балансировать между условиями, близкими к промышленным, и ограничениями, связанными с термостойкостью градиентных и радиочастотных систем, допустимыми материалами и допустимым уровнем неоднородности магнитного поля в чувствительной области.

Данный раздел посвящен вопросам разработки реакторов, применимых для *operando* исследований каталитических процессов методами ЯМР и МРТ. Последовательно рассматриваются ограничения, накладываемые работой при повышенных температурах и давлениях, подходы к сохранению однородности магнитного поля при наличии гетерогенного катализатора, а также возможности миниатюризации реакционной зоны и использования микрореакторов. Отдельное внимание уделяется методам опосредованного и локального нагрева, выбору конструкционных материалов и архитектуры реакторов, а также подходам, позволяющим обходить ограничения по однородности магнитного поля, таким как удалённая регистрация сигнала. Это позволяет обозначить набор возможных

инженерных решений, необходимых для применения МР методов при изучении каталитических процессов, протекающих в условиях, близких к промышленным.

1.4.1. Работа при повышенных температурах

Поскольку для протекания большинства промышленных каталитических процессов требуется значительный запас внутренней энергии для преодоления энергетического барьера реакции, такие процессы протекают при повышенных температурах. Так, паровая конверсия метана проводится при температурах ~ 700 °С на никельсодержащих катализаторах [129–131], синтез аммиака по механизму Габера-Боша протекает при 400-500 °С и давлениях 100-300 бар на железных катализаторах [132,133], крекинг тяжелых углеводородов проводится при 500-550 °С на цеолитах [134–136]. Ряд селективных реакций окисления в нефтехимии, таких как окисление пропена в акролеин [137,138] или ортоксиллола во фталевый ангидрид [139,140] проводятся при 300-400 °С. Синтез Фишера-Тропша требует 200-250 °С при повышенном давлении [141,142]. Даже в области тонкого органического синтеза, например, гидрирование нитрилов [143–145] или реакция этерификации [146,147], рабочие температуры обычно составляют 80-200 °С.

Кроме того, многие каталитические реакции являются экзотермическими. Так, например, гидрирование сопровождается выделением значительного количества тепла [148], а метанирование CO_2 [140,149,150] и селективное окисление [151,152] приводит к локальным перегревам катализатора. Поэтому при *operando* исследованиях методами ЯМР и МРТ важно учитывать не только рабочую температуру процесса, но и дополнительное тепло, возникающее из-за экзотермичности реакции.

Температура реактора в экспериментах МР в сильных магнитных полях ограничена термостойкостью градиентных и шиммирующих катушек. Обычные датчики для исследований ЯМР позволяют повышать температуру образца до ~ 150 °С, что оказывается достаточным для многих *in situ* экспериментов по

кинетике и массообмену [45,46,153–158]. Существуют также высокотемпературные датчики, способные работать при температурах до 500 °С, однако они предназначены только для спектроскопии и не совместимы с градиентными катушками. Использование градиентных систем, например, в приборах для микротомографии, накладывает более строгие температурные ограничения. В таких приборах температура образца не должна превышать 80 °С, что требует более тщательной теплоизоляции реакционной зоны.

Отдельным ограничивающим фактором является невозможность размещения нагревательных элементов в чувствительной области датчика, где находится радиочастотная катушка, также проводящих элементов внутри градиентных катушек и рядом с ними. Любые металлические или токонесущие элементы в этой зоне нарушают однородность магнитного поля и создают электромагнитные помехи, что приводит к снижению чувствительности и искажению спектров и изображений. Поэтому нагрев реакционной зоны реализуется опосредованно: с помощью внешнего подогрева, автотермического разогрева самой реакции или оптического нагрева через стенку реактора. При этом внешняя стенка реактора должна поддерживаться при температуре, допустимой для нормальной работы спектрометра.

Одними из первых конструкций реакторов, совместимых с ЯМР исследованиями каталитических реакций при повышенных температурах в режиме *operando*, стали реакторы, разработанные И. В. Коптюгом и соавт. [90]. Тепловая изоляция достигалась за счет размещения реактора внутри сосуда Дьюара. Между стенками сосуда Дьюара и стенками реактора подавался теплый воздух ($T = 78\text{ °C}$). Такая конструкция одновременно обеспечивала равномерный нагрев и теплоизоляцию реакционной зоны. В более поздних работах для дополнительного снижения теплопередачи в чувствительной зоне была установлена защитная оболочка из вспененного полистирола [90]. По данным пространственно-разрешенной термометрии, температура в слое катализатора в

таком реакторе достигала 250 °С, при этом стенки реактора имели температуру, безопасную для работы спектрометра [106].

После первых экспериментов, показавших принципиальную возможность проведения исследований методами МР в реакционных условиях, дальнейшие работы были направлены на разработку конструкций и методик, позволяющих расширить диапазон температур и давлений при сохранении совместимости с ЯМР. Поскольку нагревательные элементы не могут находиться в чувствительной области зонда, нагрев реализуется опосредованно. Существует несколько подходов, обеспечивающих поддержание необходимой для каталитических реакций температуры. Один из них основан на автотермическом эффекте, когда тепловая энергия выделяется в ходе самой экзотермической реакции. Например, в работе [112] экзотермическая реакция гидрирования этилена с более низким порогом реакции нагревала катализатор и инициировала процесс метанирования CO_2 . Температура в центре реактора в таком эксперименте поддерживалась на уровне более 400 °С без дополнительного внешнего нагрева.

Другой подход заключается в использовании стандартных токопроводящих нагревательных элементов, расположенных вне чувствительной области. Такой способ применялся, в частности, при исследовании синтеза Фишера–Тропша, где удалось стабильно поддерживать температуру около 220 °С при давлении 37 бар [108,109].

Еще одним решением для локального нагрева газовой реакционной смеси стал оптический нагрев с использованием лазерного излучения. Например, в работе [114] лазерное излучение направлялось на чёрный пористый керамический блок, размещённый перед чувствительной областью, который эффективно поглощал свет и передавал тепло газовому потоку внутри реактора. Такое решение позволило нагревать реактор до ≈ 300 °С без повышения температуры датчика, поскольку нагрев был локализован внутри керамического блока. Для предотвращения тепловых потерь и защиты стенок использовалась дополнительная изоляция из стекловолокна, а температура регулировалась

изменением мощности лазера. Таким образом, данная работа продемонстрировала, что оптический нагрев в сочетании с локальной теплоизоляцией позволяет проводить стабильные исследования газовых реакций методом ЯМР при температурах до ≈ 300 °С без риска для аппаратуры в реакционной зоне.

Применение лазерного излучения в качестве источника локального нагрева оказалось эффективным не только для газофазных реакторов, но и в экспериментах при экстремально высоких температурах. Так, в работах [159,160] описана установка для измерения коэффициентов самодиффузии в расплавах солей методом ЯМР с использованием градиентных импульсов при температурах до 1227 °С. В этой системе расплавы фторидов щелочных металлов нагревались СО₂-лазером, а измерения проводились в стандартном датчике, модифицированном для работы с высокотемпературным лазерным нагревом. Образец помещался в тигель из нитрида бора, выполнявший роль миниатюрной печи, что обеспечивало равномерный нагрев образца при сохранении высокой теплопроводности и химической инертности материала. Температура в области тигля достигала ~ 1227 °С, при этом температура катушек и градиентных систем поддерживалась на уровне ~ 77 °С за счёт многоступенчатой теплоизоляции из керамических экранов и продувки инертным газом. Такое решение исключало повреждение датчика и позволило проводить стабильные измерения в течение десятков минут. Работа продемонстрировала, что при эффективной теплоизоляции чувствительных элементов датчика и точном оптическом нагреве образца возможно проведение экспериментов ЯМР на расплавах при экстремальных температурах, ранее недостижимых для МР измерений.

Таким образом, развитие методов нагрева в реакторах, совместимых с ЯМР, позволило перейти от исследований при комнатной температуре к *operando* экспериментам, охватывающим широкий диапазон условий – от умеренно нагретых систем до процессов при 400–600 °С и выше. Последовательное совершенствование теплоизоляции и использование оптических систем нагрева

делает возможным реализацию МР измерений при температурах, характерных для промышленных каталитических реакций, без ущерба для стабильности магнитного поля и сохранности приборов.

1.4.2. Работа при повышенных давлениях

Несмотря на достигнутый прогресс в управлении температурными режимами, для полноценного моделирования реальных каталитических условий необходимо учитывать, что большинство промышленных процессов протекает не только при высоких температурах, но и при повышенных давлениях. Совмещение этих факторов предъявляет ещё более жёсткие требования к конструкции реакторов, используемых в магнитно-резонансных исследованиях. Если задачи теплоизоляции и равномерного нагрева связаны преимущественно с обеспечением теплоизоляции реакционной зоны, то работа под давлением требует высокой механической прочности стенок реактора, надёжной герметизации и совместимости материала с постоянными и переменными магнитными полями. Эти аспекты определяют выбор конструкционных материалов и архитектуру реакторов.

В зависимости от используемого материала может быть достигнут разный уровень допустимого рабочего давления. Наиболее простыми конструкционными решениями являются ампулы из боросиликатного стекла, которые традиционно используются в ЯМР. Их основными преимуществами являются высокая магнитная прозрачность, низкая стоимость и удобство интеграции в стандартные датчики. Однако они обладают ограниченной механической прочностью и способны выдерживать только небольшие избыточные давления порядка нескольких бар [34,114,153], что существенно ограничивает область их применения. Для расширения диапазона рабочих давлений были разработаны модифицированные ампулы с утолщёнными стенками. Такие конструкции позволяют проводить эксперименты при давлениях до ~20 бар [161,162]. Но такие ампулы имеют ряд практических ограничений. В частности, широко используемая ампула высокого давления Wilmad 513-7PVH-7 имеет зауженную

горловину (с внутренним диаметром около 0,8 мм), что необходимо для снижения механических напряжений в области контакта с подводящей линией. Такая форма затрудняет загрузку гетерогенного катализатора и ограничивает возможность исследования гранулированных катализаторов [163].

Альтернативой боросиликатному стеклу является сапфир (монокристаллический Al_2O_3), который сочетает в себе высокую прочность, химическую инертность и низкую магнитную восприимчивость (например, Wilmad WG-508-7) [164]. Коммерчески доступные сапфировые ампулы диаметром 10 мм рассчитаны на работу при давлениях до ~ 200 бар, что делает их подходящими для *operando* исследований многих каталитических реакций [165]. Сапфировые реакторы применялись, в частности, в системе WiHP-NMRR (wisconsin high-pressure NMR reactor), обеспечивая разрешённые во времени исследования газофазных реакций под давлением до ~ 68 бар [166]. Однако такие ампулы отличаются высокой стоимостью, хрупкостью и сложностью систем герметизации. Кроме того, коммерчески доступные ампулы обычно ограничены диаметрами 5 и 10 мм, что может быть недостаточно для сложных геометрий каталитических засыпок [167,168]

Более доступной альтернативой сапфиру является кварц (SiO_2), который также обладает высокой магнитной прозрачностью и химической стойкостью. Его основным преимуществом является стабильность при высоких температурах до ~ 1000 °С, что делает его подходящим материалом для исследований пиролиза и других высокотемпературных реакций. Так, Д. Б. Буруева и соавт. использовали кварцевые трубки для *in situ* ЯМР и МРТ спектроскопии ^{129}Xe каталитического гидрирования [45], а Z. Dong и соавт. – для исследования пиролиза лигнина методами ЯМР [169]. Дополнительным преимуществом кварца является его высокая прозрачность в ультрафиолетовом и ближнем инфракрасном диапазонах, что делает такие ампулы перспективными для *in situ* исследований фотокаталитических процессов [170]. Основным недостатком кварца является

низкая механическая прочность, из-за чего он пригоден лишь для работы при давлениях, близких к атмосферному.

Для *operando* исследований нередко требуется использование реакторов большего диаметра, чем стандартные диаметры ампул (5 и 10 мм). Для обеспечения репрезентативного массообмена и минимизации краевых эффектов желательно использовать реакторы с внутренним диаметром более 10 мм, особенно при работе с гранулами миллиметрового размера. Для таких задач были разработаны керамические реакторы на основе оксида алюминия (Al_2O_3 , Рисунок б) [112] и нитрида кремния (Si_3N_4) [108,109]. Толстостенные реакторы из Al_2O_3 с внутренним диаметром ~ 20 мм успешно работали при давлениях до ~ 28 бар и температурах выше 400 °С, что позволило получить 3М МР изображения реакции восстановления CO_2 [112]. Аналогичный реактор из Si_3N_4 (внутренний диаметр ~ 20 мм, внешний ~ 40 мм) применялся для *operando* МРТ визуализации синтеза Фишера–Тропша при давлении ~ 37 бар и температуре ~ 220 °С, позволяя получать распределение состава реакционной смеси как вдоль слоя, так и внутри отдельных гранул катализатора [108,109]. Несмотря на высокую устойчивость к давлению и температурам, керамические реакторы отличаются хрупкостью и чувствительностью к перепадам температур, что требует тщательного подбора толщины стенок и конструкции герметизации.

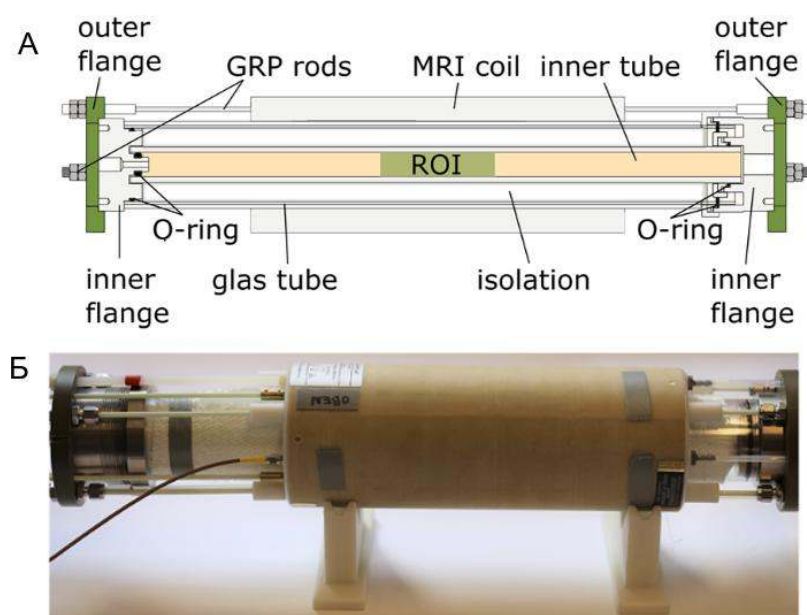


Рисунок 6. А – Схема реактора для МРТ исследований в разрезе. Б – Фото проточного реактора для непрерывной работы внутри спектрометра ЯМР: вход слева, выход справа. датчик для МРТ исследований расположен в центре и подключен к сжатому воздуху для охлаждения в передней части и имеет стержни для настройки и согласования, а также сигнальные кабели в задней части. Общая длина собранного реактора составляет 573 мм, максимальный диаметр на внешних фланцах — 111 мм. Адаптировано из [112].

Одной из альтернатив керамическим и стеклянным материалам для работы при умеренных температурах и давлениях является полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) – высокотемпературный пластик с высокой химической стойкостью и низким фоновым сигналом ЯМР [171]. Преимуществами ПЭЭК являются низкая стоимость, лёгкость механической обработки и совместимость с высокими давлениями (до 200 бар при толщине стенки 20 мм [172]). Так, в работе [173] был использован специально изготовленный реактор из ПЭЭК (наружный диаметр ~20 мм) для *in situ* мониторинга $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ ЯМР при окислении бензилового спирта на катализаторе $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ под давлением 21 бар. Однако ограниченная устойчивость ПЭЭК к повышенным температурам (температура стеклования $\approx 143\text{ }^\circ\text{C}$, температура плавления $\approx 343\text{ }^\circ\text{C}$ [174]) делает данный материал непригодным для долговременной работы при температурах, типичных для гетерогенного катализа.

Таким образом, выбор материала реактора для *operando* исследований методами МР представляет собой компромисс между механической прочностью,

термической и химической стойкостью, магнитной прозрачностью и стоимостью. Стеклянные и кварцевые реакторы обеспечивают простоту и низкую стоимость, но ограничены по давлению; сапфировые и керамические конструкции выдерживают экстремальные условия, однако являются дорогими и технологически сложными в изготовлении и эксплуатации; пластиковые реакторы занимают промежуточное положение, обеспечивая простоту изготовления, хорошую совместимость с ЯМР при умеренных давлениях и температурах.

1.4.3. Сохранение однородности магнитного поля

Как уже обсуждалось в разделе 1.1.2, однородность магнитного поля является одним из критически важных факторов, определяющих чувствительность и разрешающую способность методов МР. Отличие магнитных восприимчивостей гранул катализатора и реакционной среды приводит к возникновению неоднородностей магнитного поля B_0 [11,100,175]. Это вызывает уширение и искажение формы сигналов в спектрах ЯМР и снижает чувствительность метода. Помимо разработки методов, позволяющих проводить эксперименты в условиях сильной неоднородности магнитного поля, существует и другой подход. Он заключается в создании каталитических носителей, которые сохраняют однородность поля и не вносят дополнительных искажений.

Одним из эффективных способов сохранить однородность магнитного поля является уменьшение разности магнитных восприимчивостей или объёма твёрдой фазы в чувствительной области спектрометра. В работе [176] для подачи параводорода при гомогенном гидрировании использовали мембрану из полых волокон, размещённую в чувствительной области спектрометра ЯМР. В традиционных системах водород подают через капилляры, что приводит к образованию пузырьков газа. Различие в магнитной восприимчивости между газом и жидкостью вызывает флуктуации магнитного поля и его неоднородность, поэтому регистрация спектров возможна только после остановки потока. В результате реактор работает в импульсном режиме, и не всегда удаётся достичь стационарных условий.

Применение мембраны из полых волокон позволило водороду диффундировать через стенки в раствор без образования пузырьков. Такая конфигурация обеспечивала равномерное распределение газа, стабильный режим работы и сохраняла однородность магнитного поля в чувствительной зоне катушки. При этом сама мембрана не вызывала заметных искажений поля, что позволило проводить *in situ* регистрацию спектров ЯМР по ядрам ^1H и ^{13}C с высоким временным разрешением непосредственно в ходе реакции.

В случае гетерогенного гидрирования для *in situ* экспериментов обычно используется катализатор в виде порошка или гранул. При работе с порошком, насыпанным на дно ампулы ЯМР, регистрируемый сигнал отражает лишь усредненную по объему информацию о работе катализатора и не позволяет получить пространственную информацию. Использование же гранул приводит к значительным искажениям магнитного поля и затрудняет проведение экспериментов.

Для минимизации искажений магнитного поля в работе [153] порошок катализатора наносили на стекловолоконную подложку, что позволило сохранить однородность поля и повысить пространственное разрешение измерений в газе. Такая конфигурация реактора позволила получить пространственно-разрешённые тепловые карты реакционной зоны с миллиметровым разрешением методом МРТ. Было показано, что стекловолоконный носитель вносит лишь небольшие возмущения в однородность магнитного поля.

Другая конфигурация реактора, сохраняющая однородность магнитного поля, была предложена в работе [177]. Авторы показали, что благодаря цилиндрической симметрии использование полых стеклянных трубок, на внешнюю поверхность которых нанесён катализатор (Rh/TiO_2), практически не искажает однородность магнитного поля и сохраняет высокую чувствительность метода. При этом такая конструкция обеспечивала эффективный массо- и теплообмен и демонстрировала стабильную каталитическую активность в реакции гидрирования пропена. Это позволило получать 2М и 3М МРТ

изображения распределения продуктов в газовой фазе с пространственным разрешением до $0,125 \times 0,125$ см² менее чем за четыре минуты. При этом наблюдалось чёткое совпадение областей каталитической активности с зонами образования продукта, что подтверждает высокую пространственную точность метода.

Несмотря на то, что подобные модельные системы позволили получить ценные сведения о процессах, протекающих внутри реактора, их геометрия остаётся далёкой от промышленных условий. В частности, такие модельные реакторы не воспроизводят процессы тепло- и массообмена, характерные для реакторов с зернистым слоем катализатора. Чтобы сделать модельные системы более приближенными к реальным реакторам, при этом сохранив однородность магнитного поля, необходимо воспроизводить геометрию гранулированных носителей, одновременно минимизируя количество твёрдого вещества в засыпке. В этом контексте особый интерес представляют полые пористые гранулы, которые сочетают реалистичную структуру с магнитной прозрачностью.

Применение этого подхода продемонстрировано в работах F. Rastrelli и соавт. [178,179], где полые сферы из оксида кремния использовались в хроматографической спектроскопии ЯМР (chromatographic NMR spectroscopy). Было показано, что оптимизация плотности упаковки, соотношения диаметра к толщине стенки сфер, позволяет почти полностью устранить неоднородность магнитного поля. Таким образом, возможность получения спектров с высоким разрешением при обеспечении реалистичного распределения потока реагирующей среды делают полые сферы перспективным носителем для *operando* исследований каталитических процессов методами ЯМР.

1.4.4. Микрореакторы

Ещё одним направлением в разработке реакторов, совместимых с методами ЯМР и МРТ, является уменьшение масштаба реакционной системы, то есть переход к микрореакторам. В макроскопических установках для поддержания

однородности магнитного поля обычно требуется сложная конструкция корпуса реактора, теплоизоляция и вынос нагревательных элементов из чувствительной области спектрометра. В микрореакторах эти задачи значительно упрощаются благодаря малому объёму реакционной зоны. Высокое отношение площади поверхности к объёму обеспечивает эффективный тепло- и массообмен, что делает микрореакторы удобными для изучения кинетики быстрых реакций, а также процессов, требующих повышенной воспроизводимости и безопасности [180].

Первые успешные эксперименты по наблюдению химических реакций в микрофлюидных устройствах с использованием ЯМР были выполнены с использованием стеклянного микрофлюидного реактора, представляющего собой ампулу ЯМР, внутреннее пространство которой было разделено стеклянными перегородками на микроканалы [181,182]. Для детектирования сигнала использовался стандартный датчик без дополнительных модификаций. Этот подход позволил регистрировать образование неустойчивого интермедиата в реакции радикального присоединения оксимового эфира в режиме *in situ*, что показало принципиальную возможность совмещения микрофлюидных систем с методом ЯМР. Однако основным ограничением данной реализации оставалась низкая чувствительность, обусловленная высокой неоднородностью магнитного поля и низким коэффициентом заполнения чувствительной зоны стандартного датчика ЯМР.

Чувствительность была значительно улучшена за счет модернизация РЧ системы. Вместо стандартного датчика была разработана система на основе плоского резонатора типа полосковой линии (stripline) [183–186]. В таких РЧ системах ток протекает по плоскому проводнику, над которым располагается канал микрофлюидного чипа, а чувствительная область ограничивается несколькими сотнями нанолитров (Рисунок 7).

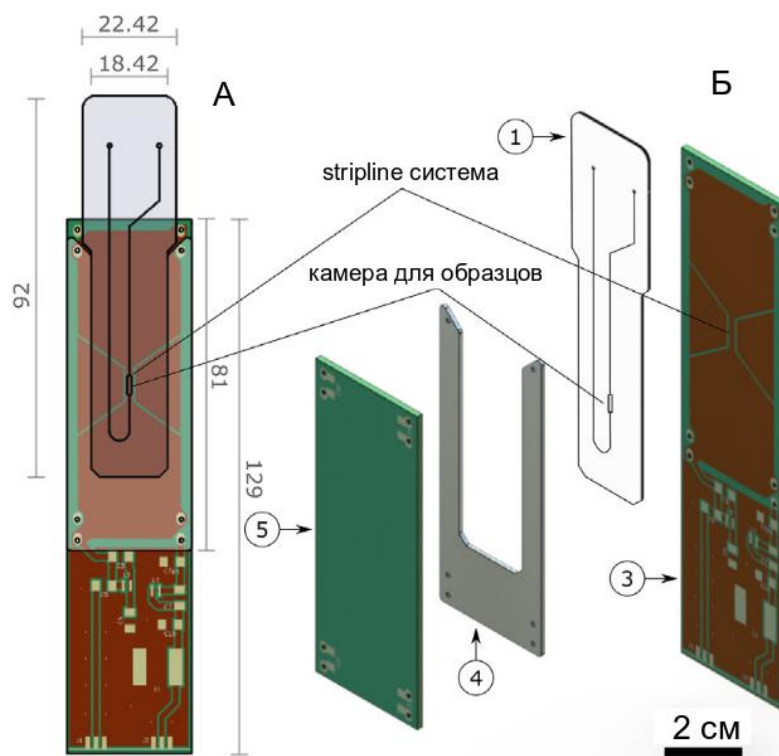


Рисунок 7. Рисунок детекторного блока и микрофлюидного устройства (1). А – вид спереди (размеры в мм); Б – вид сбоку. Проставка (4) обеспечивает выравнивание камеры образца с сужениями на плоскостях печатной платы. На рисунке А плоскость печатной платы 5 скрыта, чтобы показать ориентацию 1 относительно плоскости печатной платы 3. Толщина каждой из плоскостей печатной платы составляет 1,52 мм, а толщина медных слоев на печатных платах — 35 мкм. И микрофлюидное устройство, и проставка изготовлены из поли(метилметакрилат) и имеют толщину 0,9 мм и 1 мм соответственно. Адаптировано из [187].

Такая геометрия обеспечивает высокую однородность РЧ поля в выделенной области и высокий коэффициент заполнения чувствительной области в отличие от стандартного датчика ЯМР. Первые реализации данного подхода позволили получать спектры со спектральным разрешением менее 1 Гц при объеме образца около 150 нл и проводить мониторинг химических реакций непосредственно в проточном режиме [188,189]. В последующие годы эти системы были усовершенствованы, в частности были разработаны двухканальные резонаторы для регистрации спектров не только по протонам, но и по ядрам ^{13}C [187,190,191], а также датчики, позволяющие получать спектры ЯМР с пространственным разрешением [192] и МРТ изображения [187]. Также для повышения чувствительности метода была продемонстрирована возможность использования методов гиперполяризации для таких исследований [193–195].

Помимо stripline-архитектуры, были предложены и другие типы микродетекторов [196–198]. В отличие от stripline-резонатора, обеспечивающего строго фиксированную геометрию чувствительной области, эти варианты дают возможность адаптировать детектор под конкретную форму микроканала, хотя и уступают в стабильности и однородности радиочастотного поля. Кроме того, к их недостаткам относится необходимость индивидуальной настройки и ограниченная совместимость с другими конфигурациями микрореакторов, тогда как в stripline-системах микрочип является сменным и может быть легко заменён без перенастройки детектора.

Важно отметить, что описанные выше эксперименты проводились исключительно для жидкофазных реакций с гомогенными катализаторами. Даже в тех случаях, когда в реакции участвовали газы, они либо предварительно растворялись в жидкости, либо подавались через газопроницаемую мембрану в части микрофлюидного чипа, расположенной вне области регистрации сигнала. Такой подход позволил избежать появления пузырьков и, следовательно, границ раздела фаз в чувствительной области, которые привели бы к искажению однородности магнитного поля и снижению чувствительности метода.

Попытки адаптировать микрофлюидные системы к гетерогенным каталитическим процессам предпринимались, однако наличие твёрдых частиц катализатора вызывало значительные неоднородности магнитного поля и ухудшало качество спектров. В таких экспериментах реактор обычно размещался в спектрометре, но регистрация сигнала выполнялась на выходе из реакционной зоны [199]. Это позволяло избежать искажений магнитного поля, но не обеспечивало наблюдения реакции в *operando* режиме. Наличие твёрдых границ раздела, как в системах газ–жидкость, так и жидкость–газ–твёрдое тело, остаётся одним из ключевых факторов, ограничивающих применение ЯМР в том числе и для исследований микрореакторов.

Для преодоления этих ограничений был предложен альтернативный подход к регистрации сигнала, получивший название «удалённой регистрации» (*remote*

detection). В отличие от традиционного ЯМР, где области кодирования и регистрации совпадают, в методе удаленной регистрации области кодирования и регистрации разделены в пространстве (Рисунок 8). Реактор расположен непосредственно в области кодирования сигнала. Затем поток физически переносит закодированную намагниченность в область регистрации, расположенную вне реакционной зоны, где однородность магнитного поля высокая. Пространственное кодирование намагниченности позволяет восстановить распределение реагентов и продуктов внутри реактора и проследить изменения их концентраций в слое катализатора.

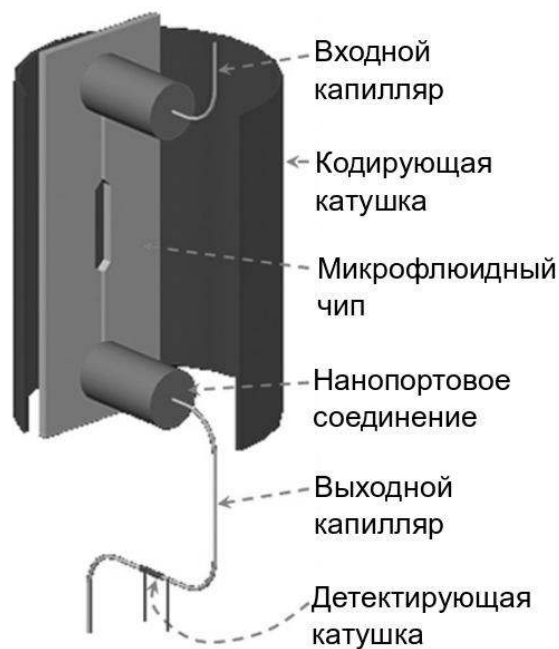


Рисунок 8. Схема экспериментальной установки для метода удаленной регистрации. Адаптировано из [200].

Первые эксперименты, показали, что удалённая регистрация позволяет получать изображения потоков в микроканалах с пространственным разрешением порядка 15 мкм и временным разрешением десятки миллисекунд, что на несколько порядков быстрее, чем при использовании традиционных подходов [201–203]. Метод был применен для исследований гетерогенных каталитических реакций в газовой фазе в микрореакторах, при этом для повышения чувствительности использовался метод ИППЯ [200,204–208]. Такое сочетание позволило регистрировать пространственные распределения потоков газа и

концентраций продуктов в режиме реального времени. Основным ограничением метода остаётся необходимость непрерывного потока, так как перенос поляризации должен происходить быстрее, чем релаксация продольной намагниченности.

1.5. Обобщение литературного обзора и постановка задачи исследования

Выполненный обзор литературы показывает, что методы ЯМР и МРТ обладают значительным потенциалом для исследования гетерогенных каталитических процессов, включая *operando* исследования в газовой и многофазной средах. Продемонстрирована возможность визуализации распределения реагентов и продуктов, регистрации поля скоростей и изучения массопереноса, однако применение стандартных импульсных последовательностей ограничено низкой спиновой плотностью газов, быстрыми релаксационными процессами и неоднородностями магнитного поля, особенно в присутствии твёрдой фазы. Использование гиперполяризации, в частности метода ИППЯ, позволяет радикально повысить чувствительность, но сопровождается формированием антифазного спинового порядка, что приводит к потерям сигнала при МР визуализации. Кроме того, существующие работы преимущественно ориентированы на модельные системы или визуализацию специальных газов (например, перфторированных соединений), что ограничивает их применимость к реальным каталитическим реакциям. Таким образом, актуальной задачей остаётся разработка методических и аппаратурных решений, обеспечивающих сохранение чувствительности и спектрального разрешения при исследовании гетерогенных реакций в газовой фазе в условиях, максимально приближенных к промышленным.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной главе приведено описание используемых материалов и методов.

2.1. Материалы и реактивы

В качестве реагентов в реакциях каталитического гидрирования использовались 1,3-бутадиен (> 99.95%; Чистые Газы), пропен (> 99.6%; Чистые Газы), и H_2 (> 99.999%; Чистые Газы).

МРТ с преобразованием антифазной намагниченности в синфазную

Для экспериментов по МРТ с преобразованием антифазной намагниченности в синфазную использовались два типа катализаторов: порошковый катализатор 1% Rh/TiO₂ [124] и гранулы диоксида кремния с каталитически активным слоем Rh/TiO₂.

Для приготовления каталитически активных гранул 15 г шарообразных гранул из SiO₂ (диаметром 5 мм) помещали в тефлоновый автоклав вместе с 80 мл 10% раствора HCl и 2,5 мл тетрабутоксититана Ti(OBu)₄ (ABCR, CAS 5593-70-4). Смесь выдерживали при 120 °C в течение 12 ч. Полученные образцы промывали дистиллированной водой, сушили при 120 °C 4 ч и прокаливали при 400 °C 4 ч. Затем процедуру нанесения диоксида титана повторяли еще раз. Модифицированные шарики пропитывали 6 мл водного раствора нитрата родия (содержание Rh — 30,3 мг) в течение 1 ч. Избыточный растворитель удаляли на роторном испарителе. Образцы сушили на воздухе при 120 °C, после чего прокаливали при 400 °C 4 ч и восстанавливали в токе водорода при 300 °C в течение 3 ч [209].

2М спектроскопия ЯМР высокого разрешения в реакторах с гранулированной засыпкой с использованием метода ИППЯ

Для предварительных экспериментов с использованием импульсной последовательности COSY в качестве модельной спиновой системы AX

использовался β -нитростирил (33 мг), растворенный в дейтерированном хлороформе (2.5 мл, Zeochem AG, CAS: 865-49-6).

Для гомогенного гидрирования 2 мг иридиевого комплекса $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (STREM Chemicals, CAS: 12112-67-3; COD - 1,5-cyclooctadiene) и 2,6 мг трифенилфосфина (PPh_3 , Sigma-Aldrich, CAS: 603-35-0) растворяли в 600 мл толуола- d_8 ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, Cambridge Isotope Laboratories, CAS: 2037-26-5).

Каталитически активные гранулы, использованные в реакции гетерогенного гидрирования, были идентичны образцам, применявшимся в экспериментах МРТ с преобразованием антифазной намагниченности в синфазную.

Стеклянные трубчатые реакторы

Стеклянные трубчатые реакторы были изготовлены путем нанесения пасты, содержащей TiO_2 (Degussa Aeroxide P25), CeO_2 (Fluka AG), SiO_2 (Evonik Aerosol 200) или Al_2O_3 (Evonik Aeroxide Alu 130) и органическое связующее (гидроксипропилцеллюлоза, ГПЦ, Sigma Aldrich, усредненная молекулярная масса ~ 80 кДа, 20 меш), на внешнюю поверхность стеклянной ампулы ЯМР ($d = 5$ мм). Для этого ГПЦ (218 мг) растворяли в течение ночи в 2,5 мл этанола. Отдельно соответствующее количество оксида (0,5 г TiO_2 , 1 г CeO_2 и 0,25 г Al_2O_3 или SiO_2) суспендировали в 2,5 мл этанола и смешивали с раствором ГПЦ. Полученную пасту перемешивали в течение 2 часов, после чего помещали в ультразвуковую ванну на 15 минут. Нанесение пасты на стеклянные трубки осуществляли методом капельного нанесения примерно 200 мкл пасты на вращающуюся трубку (1000 об/мин). Полученные образцы прокаливали в течение 1 часа при 500°C и хранили на воздухе.

Нанесение катализатора (Rh, Ir, Pd или Pt) проводилось с помощью микропипетки с использованием растворов $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (Strem, 98%), $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (Strem, 99%) в ацетонитриле и $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (Strem, 98%) или $\text{Pt}(\text{dba})_3$ (Strem, 98%) в смеси ацетонитрила и дихлорметана (1:1) (27,5 мкМ). Все реакторы активировали в потоке водорода (1,5 мл/с) при 130°C в течение 1 часа, а затем

охлаждали в потоке H_2 . В общей сложности было получено 16 реакторов, соответствующих всем вариантам комбинаций носителя и катализатора [210].

Реакторы с каталитическим слоем из полых сфер из Al_2O_3

Для тестовых экспериментов по пространственно-разрешенной спектроскопии ЯМР в присутствии полых сфер из Al_2O_3 использовали образец с пространственным градиентом концентрации растворенного бромид тетраэтиламония (tetraethylammonium bromide, TEAB, 98%; Sigma-Aldrich, каталожный номер 140023) в D_2O (99,8 атомных % D; Solvex-D). Для уменьшения времени релаксации T_1 добавляли тригидрат нитрата меди (II) (99%). Подробная процедура подготовки образца представлена в разделе 2.3.4.

Для получения полых сфер из оксида алюминия миллиметрового размера был адаптирован подход, ранее разработанный для осаждения оксида алюминия на фехрелевую сетку [211,212]. В качестве шаблона использовались коммерчески доступные полистирольные шарики диаметром 2-3 мм. Осаждение гидроксида алюминия (байерита) осуществляли из пересыщенного раствора алюмината натрия непосредственно на поверхности шаблона. Температуру раствора поддерживали постоянной (25 °C) с использованием термостата.

После выдерживания полистирольных шариков в растворе алюмината натрия в течение 24 ч образцы, покрытые гидроксидом алюминия, промывали дистиллированной водой до нейтрального pH. Далее материал прокаливали при 550 °C для удаления полистирольного шаблона и формирования полых сфер оксида алюминия [213].

Для определения толщины стенок синтезированных полых сфер образец помещался в эпоксидную смолу. После затвердевания смолы образец шлифовали до тех пор, пока не обнажался поперечный срез. Поперечный срез исследовали с помощью оптического микроскопа (Olympus SZ 61). В качестве эталона использовали сетку камеры Горяева, вытравленную лазером, из коммерчески доступной стеклянной камеры гемоцитометра (большой квадрат имеет стороны $0,2 \pm 0,002$ мм; меньший — стороны $0,05 \pm 0,004$ мм).

Нанесение катализатора на полые сферы из Al_2O_3 (предварительно высушенные при $120\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч; 1 г) осуществлялось методом пропитки по влагоемкости водным раствором нитрата родия (0,87 мл; концентрация Rh в растворе составляла 11,7 мг/мл). Сферы оксида алюминия оставляли сушиться на воздухе в течение 3 дней, затем сушили при $120\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч и прокаливали при $400\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч. Образец восстанавливали в потоке водорода (1 атм) при $250\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч.

2.2. Получение параводорода

Для экспериментов с использованием метода ИППЯ в *operando* исследованиях с полыми стеклянными трубками, покрытыми каталитически активным слоем, использовался водород, обогащённый пара- состоянием до ~90% с помощью генератора параводорода Bruker BRHG 90.

Для остальных экспериментов использовался параводород с обогащением ~98%, полученный путем охлаждения H_2 с использованием криостата замкнутого цикла на основе гелия, работающего при температуре ~21 К (Криоприбор, Россия) в присутствии гидратированного оксида железа $\text{FeO}(\text{OH})$ (371254, Sigma-Aldrich).

2.3. Методики проведения экспериментов

2.3.1. Эксперименты с преобразованием антифазной намагниченности в синфазную

В качестве модельной реакции для получения гиперполяризованного методом ИППЯ продукта была выбрана реакция гидрирования пропена (Рисунок 9А). Газовая смесь для экспериментов по гидрированию содержала пропен и $p\text{-H}_2$ в соотношении 1:4, которое контролировалось с помощью двух расходомеров (Bronkhorst ELFLOW Prestige). Скорость потока пропена составляла 1 мл/с и 4 мл/с для $p\text{-H}_2$. На выходе из расходомеров газовые потоки поступали в баллон, где происходило их смешивание. Далее полученная газовая смесь в проточном режиме подавалась в реактор.

Гидрирование проводилось в магнитном поле микротомографа ЯМР (9,4 Тл) в условиях PASADENA при атмосферном давлении и комнатной температуре. Проводилось два типа эксперимента. В первом случае 30 мг порошкообразного катализатора 1% Rh/TiO₂ помещали на дно ампулы ЯМР диаметром 10 мм (Рисунок 9Б). В этом случае катализатор находился вне чувствительной области датчика ЯМР. В другом эксперименте три гранулы из SiO₂ (d ~ 3 мм) с катализатором Rh/TiO₂ помещали в чувствительную зону спектрометра на подставку из фторопласта (Рисунок 9В). Подставка была закреплена на стеклянном капилляре, при этом зазор между стенкой ампулы ЯМР и подставкой позволял газовой смеси свободно протекать наверх.

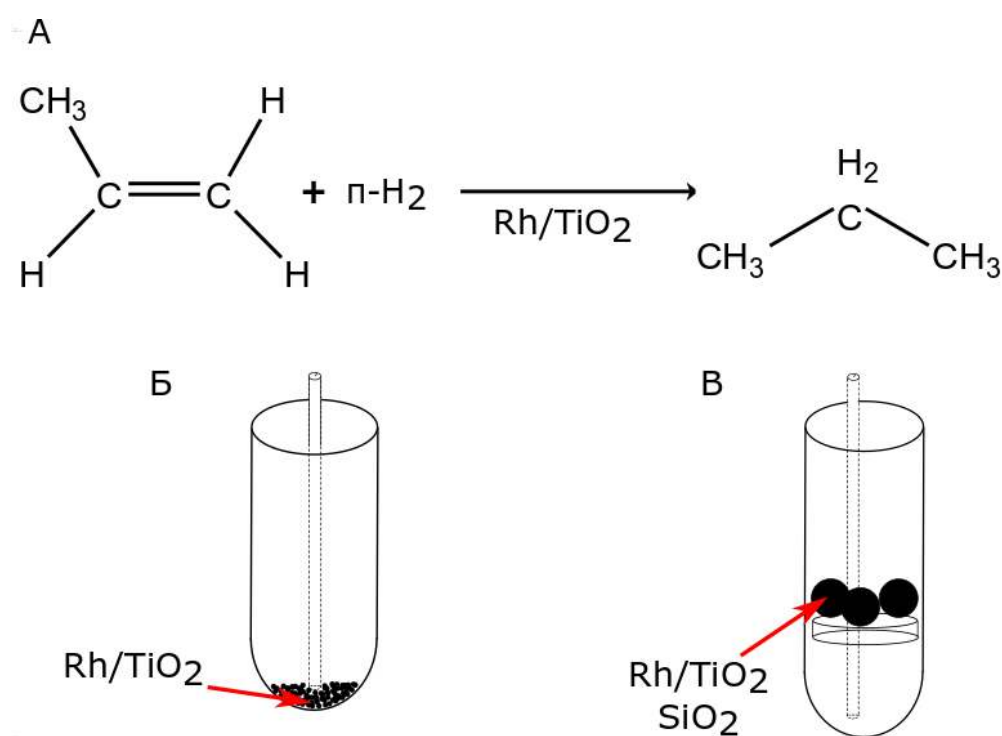


Рисунок 9. Схема гидрирования пропена параводородом (А). Схематическое изображение реактора с засыпкой катализатора Rh/TiO₂ (Б) и с гранулами из SiO₂ с катализатором Rh/TiO₂ (В).

2.3.2. Эксперименты по 2М спектроскопия ЯМР высокого разрешения в реакторах с гранулированной засыпкой с использованием метода ИППЯ

Для тестовых экспериментов в качестве модельной спиновой системы АХ использовался раствор β-нитростирила в хлороформе. В этом случае

неоднородность магнитного поля достигалась за счет расстройки шиммирующей катушки в направлении оси z .

Для экспериментов по гомогенному гидрированию раствор предшественника катализатора $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)(\text{COD})\text{Cl}]$ в толуоле- d_8 помещали в ампулу ЯМР диаметром 5 мм (Рисунок 10А). Для нарушения однородности магнитного поля в случае гомогенного гидрирования в области чувствительной зоны спектрометра в ампулу помещались стеклянные шарики ($d \sim 1$ мм). Между шариками помещали тефлоновый капилляр (диаметр = 1/16 дюйма), достигающий дна ампулы, через который подавали газовую смесь пропена и $p\text{-H}_2$. Объемные скорости потока пропена и $p\text{-H}_2$ регулировались с помощью двух регуляторов массового расхода (Bronkhorst ELFLOW Prestige). Далее пропен и $p\text{-H}_2$ предварительно смешивались в баллоне из нержавеющей стали объемом 500 мл в мольном соотношении 1:4. Скорость потока газа составляла 5 мл/мин для пропена и 20 мл/мин для $p\text{-H}_2$. Далее через подводящие линии смесь поступала в ампулу ЯМР, расположенную в чувствительной области спектрометра. Давление в ампуле составляло 3 атм, температура 303 К.

Газовая смесь пропена и $p\text{-H}_2$ подавалась в ампулу порциями. Перед каждым повторением последовательности импульсов с новым значением задержки (t_1) импульсной последовательности COSY раствор барботировался газовой смесью. Начало подачи и остановки потока через реактор регулировалось с помощью системы электронных клапанов, управление которыми осуществлялось посредством триггерных сигналов, подаваемых с консоли спектрометра ЯМР.

В экспериментах по гетерогенному гидрированию ампула ЯМР ($d = 5$ мм) была заполнена гранулами из SiO_2 ($d \sim 3$ мм), покрытыми каталитически активным слоем Rh/TiO_2 (Рисунок 10Б и В). В случае гидрирования растворенного газа (пропен) ампула с гранулами заполнялась метанолом- d_4 (Рисунок 10Б). Скорость потока газа составляла 5 мл/мин для пропена и 20 мл/мин для $p\text{-H}_2$. Давление в ампуле составляло 3 атм, температура 303 К.

Подача газовой смеси регулировалась аналогично экспериментам по гомогенному гидрированию.

При гидрировании в газовой фазе скорости потоков пропена и $p\text{-H}_2$ составляли 200 мл/мин для каждого газа. Давление и температура внутри ампулы были такими же, как в жидкофазных экспериментах.

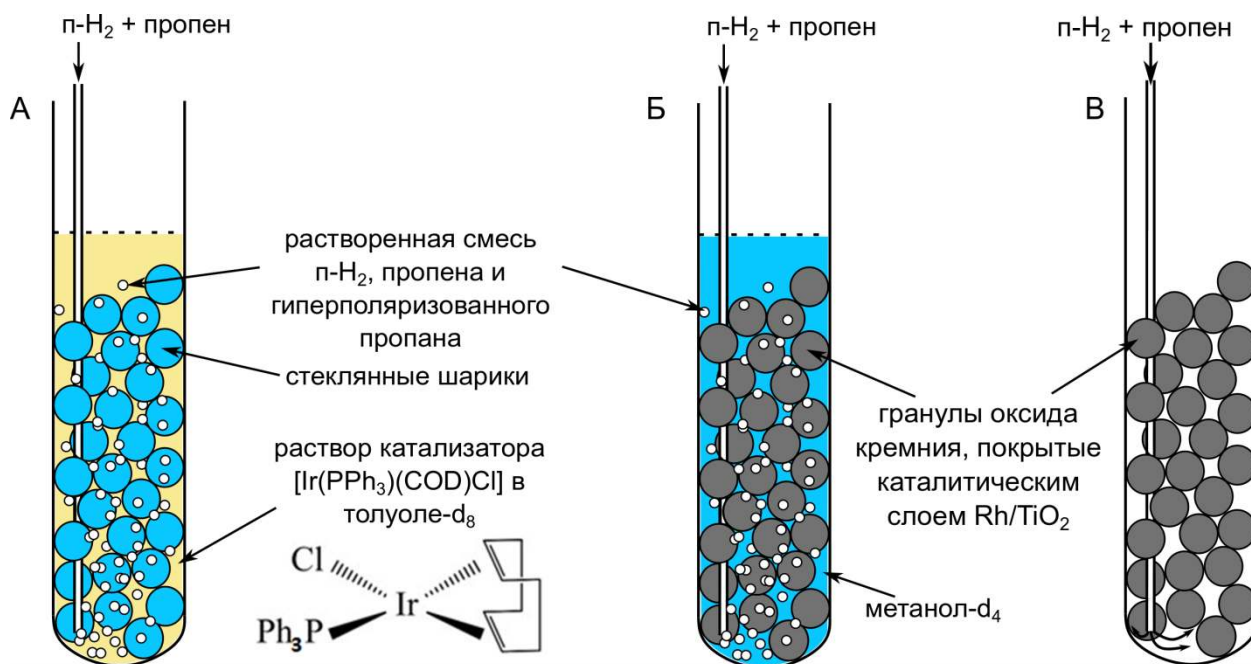


Рисунок 10. Схематическое изображение реакторов для гомогенного гидрирования (А), а также для гетерогенного гидрирования пропена в жидкой (Б) и газовой (В) фазах.

2.3.3. Эксперименты с реакторами с полыми стеклянными трубками

Для изучения реакции селективного гидрирования внешняя поверхность трубки из боросиликатного стекла (высота 10 см и внешний диаметр 5 мм) была покрыта слоем одного из носителей – CeO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 или TiO_2 . Толщина слоя носителя после прокаливания для SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 составила ~ 10 мкм и ~ 1 мкм для CeO_2 [210]. Затем в поры носителей были нанесены растворы молекулярных предшественников Pt, Pd, Rh и Ir (Рисунок 11А).

В качестве субстратов каталитического гидрирования были выбраны 1,3-бутадиен и 1-пропин. В реакции гидрирования 1,3 бутадиена могут образовываться как 1- и 2-бутен, так и продукт полного гидрирования бутан (Рисунок 11Г). А в результате гидрирования пропина могут образовываться

пропен (в результате как син-, так и анти-присоединения двух атомов водорода к пропину) и пропан (Рисунок 11Д).

ЯМР эксперименты с полыми стеклянными трубками, покрытыми каталитически активным слоем, были выполнены на спектрометре ЯМР Bruker Avance 300 MHz (7,1 Тл) с использованием коммерческого РЧ датчика с диаметром катушки 10 мм. Для наблюдения продуктов каталитического гидрирования параводородом реакторы помещались внутрь ампулы ЯМР диаметром 10 мм, как показано на рисунке Рисунок 11Б. Затем через внутреннее отверстие реактора пропускался капилляр диаметром 1/16 дюйма до дна ампулы, через который подавалась смесь субстрата (1,3-бутадиен или пропин) и $p\text{-H}_2$ или $n\text{-H}_2$, после чего регистрировался спектр ЯМР. Реакционная смесь предварительно готовилась в стальном баллоне объемом 1 л. Реакция гидрирования проводилась в магнитном поле спектрометра при атмосферном давлении и температуре 130 °С.

Для контрольных экспериментов на дно ампулы помещалась тефлоновая трубка, на которую устанавливался реактор, чтобы приподнять реактор в чувствительной области РЧ катушки (Рисунок 11В). Скорость потока газовой смеси варьировалась от 78 до 390 мл/с с помощью ротаметра Аальборга.

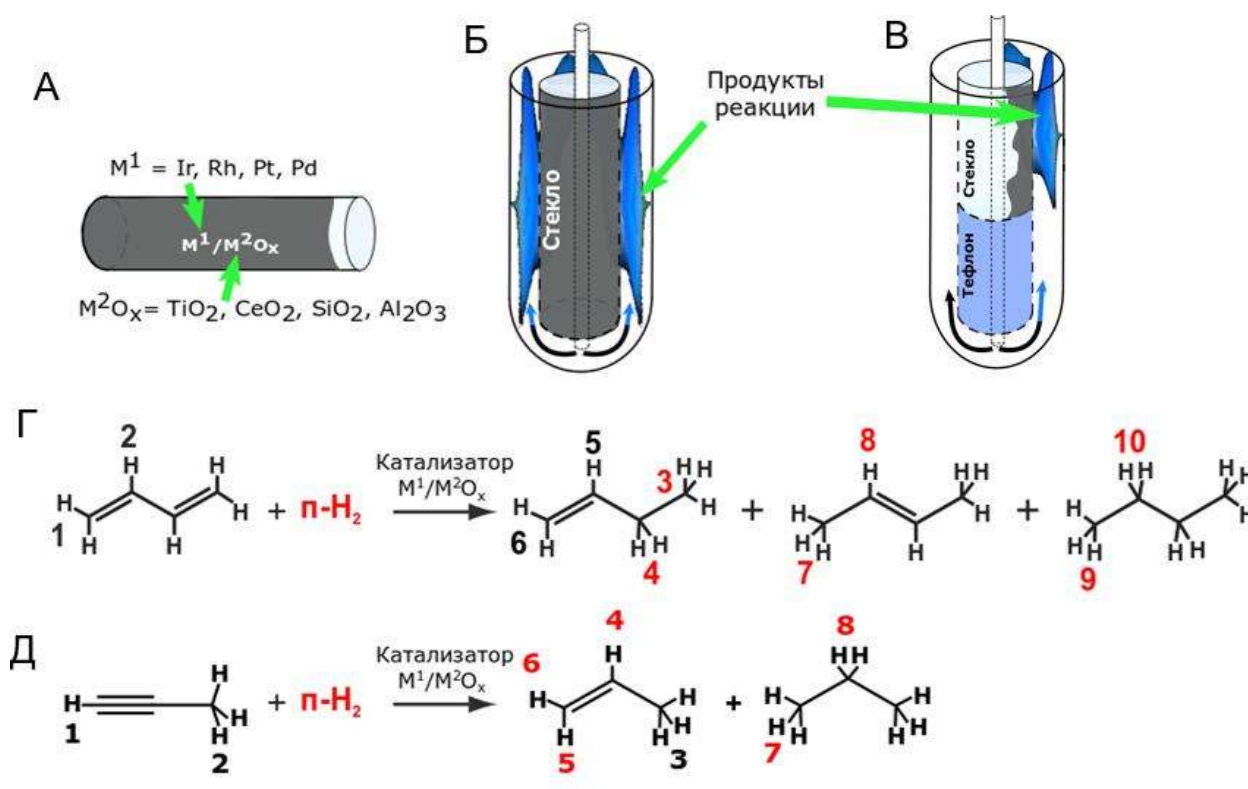


Рисунок 11. А – схематическое изображение реакторов гетерогенного каталитического гидрирования с покрытиями из $M^2O_x = TiO_2, CeO_2, SiO_2$ или Al_2O_3 , содержащих активные компоненты $M^1 = Ir, Rh, Pt$ или Pd (всего 16 составов), Схема эксперимента ЯМР 1H реакции гидрирования 1,3-бутадиена и пропина без (Б) и с (В) дополнительной тефлоновой вставкой, использованной для контрольных экспериментов. Г, Д – схема реакции гидрирования 1,3-бутадиена (Г) и пропина (Д).

2.3.4. Эксперименты с реакторами с полыми сферами

Эксперименты с инертными сферами

Для экспериментов ЯМР с пространственным разрешением образец с пространственным градиентом концентрации растворенного ТЕАВ внутри ампулы ЯМР был приготовлен следующим образом: 11 мг бромида тетраэтиламмония и ~2-3 мг тригидрата нитрата меди (II) (99%) растворяли в 0,2 мл D_2O . Полученный раствор ТЕАВ с концентрацией ~260 мМ затем переносили в ампулу ЯМР диаметром 5 мм, содержащую либо полые сферы, либо неполые гранулы. После этого сверху добавляли 0,3 мл D_2O с нитратом меди (II) (~2-3 мг). Нитрат меди (II) был добавлен для уменьшения времени релаксации T_1 и сокращения времени эксперимента.

Для экспериментов ЯМР и МРТ ампула ЯМР диаметром 5 мм, содержащая полые сферы из оксида алюминия (Рисунок 12А) или неполые гранулы из Al_2O_3

(Рисунок 12Б), заполнялась газообразным пропенем при атмосферном давлении и комнатной температуре. Гранулы прокаливали при 250-300 °С в течение 2 часов перед помещением в ампулу ЯМР.

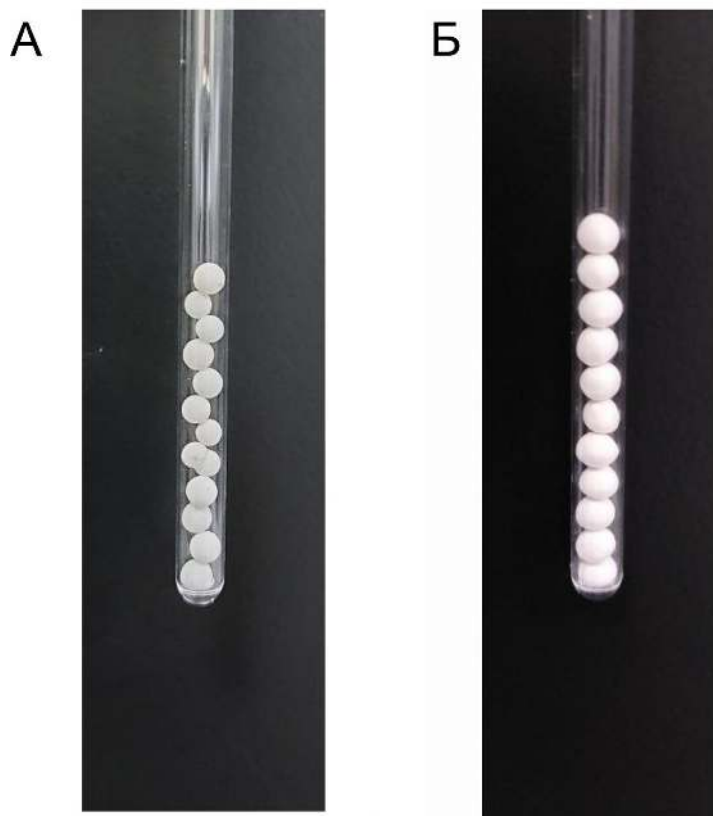


Рисунок 12. Фото ампул ЯМР диаметром 5 мм, заполненных полыми сферами (А) и неполыми гранулами из Al_2O_3 (Б).

Эксперименты с полыми сферами с каталитически активным компонентом

В качестве модельной реакции для апробации метода была выбрана реакция гидрирования пропена (Рисунок 9А). Расход пропена и $n\text{-H}_2$ или $p\text{-H}_2$ регулировался с помощью двух массовых расходомеров (серия EL-FLOW Prestige; Bronkhorst), при этом молярное соотношение пропен: H_2 оставалось постоянным на протяжении всего эксперимента (1:1, если не указано иное). Газы предварительно смешивались в камере из нержавеющей стали объемом 0,5 л (Рисунок 13). Полученная газовая смесь затем подавалась (сверху) в каталитический реактор, расположенный в чувствительной области микротомографа ЯМР. После прохождения через реактор газовая смесь направлялась в вытяжную систему. Все эксперименты проводились при

атмосферном давлении. Температурное картирование работающего реактора проводилось с помощью инфракрасной камеры высокого разрешения (тепловизор Testo 869). Для более точного определения температуры поверхности реактора во время записи температурных карт реактор извлекали из охлаждающей рубашки.

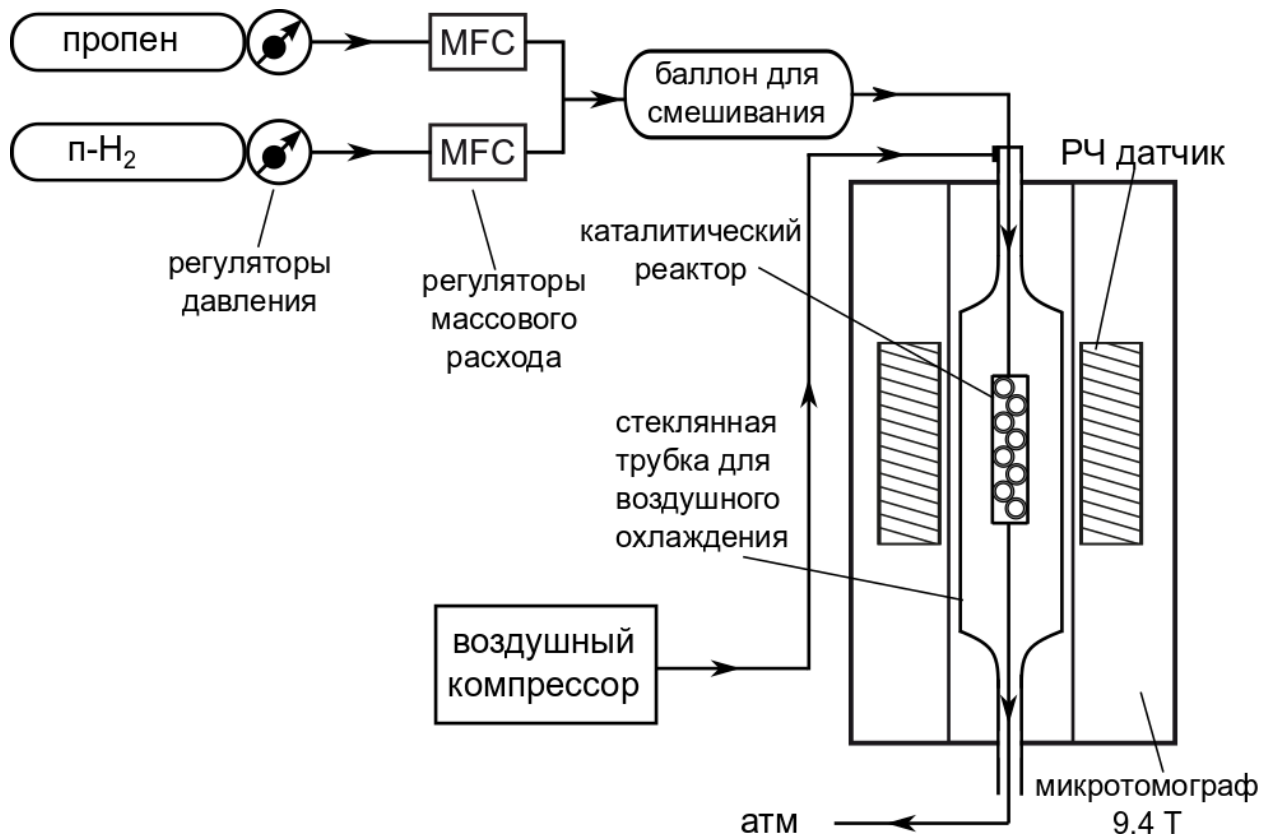


Рисунок 13. Схема экспериментальной установки для проведения *operando* исследований реакции гидрирования пропена в проточном реакторе, заполненном полыми сферами с катализатором Rh/Al₂O₃.

2.4. Параметры импульсных последовательностей для ЯМР и МРТ экспериментов

Спектры ЯМР ¹H регистрировались с использованием одиночного РЧ импульса с углом поворота 45° при регистрации гиперполяризованного продукта при проведении эксперимента в условиях PASADENA, и с углом поворота 90° при регистрации равновесного сигнала.

2.4.1. Параметры импульсных последовательностей для преобразования антифазной намагниченности в синфазную

Этанол был выбран в качестве модельной системы для проверки влияния антифазной намагниченности на МР изображения. 2М МР изображения были получены с помощью стандартной импульсной последовательности FLASH (Рисунок 14А). Чтобы продемонстрировать влияние антифазного сигнала на интенсивность изображения в импульсную последовательность был добавлен модуль Саркара [214], преобразующий синфазную намагниченность ($\hat{I}_{1z} + \hat{I}_{2z}$) в продольный антифазный порядок ($2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}$, Рисунок 14Б).

Количество усреднений в МРТ экспериментах с этанолом было равно 32. Пространственное разрешение $0,06 \times 0,19 \text{ мм}^2$, размер матрицы 512×16 ; время эксперимента 35 с, угол поворота регистрирующего импульса $\alpha \approx 3^\circ$, изображения были получены от всего объема чувствительной области РЧ датчика, выбор среза не использовался. Импульсная последовательность в обоих случаях содержала только жесткие (т.е. неселективные по химическому сдвигу) импульсы, что является существенным преимуществом, поскольку гетерогенные образцы, такие как каталитические засыпки, нарушают однородность магнитного поля и вызывают разброс резонансных частот, что делает использование селективных радиочастотных импульсов затруднительным.

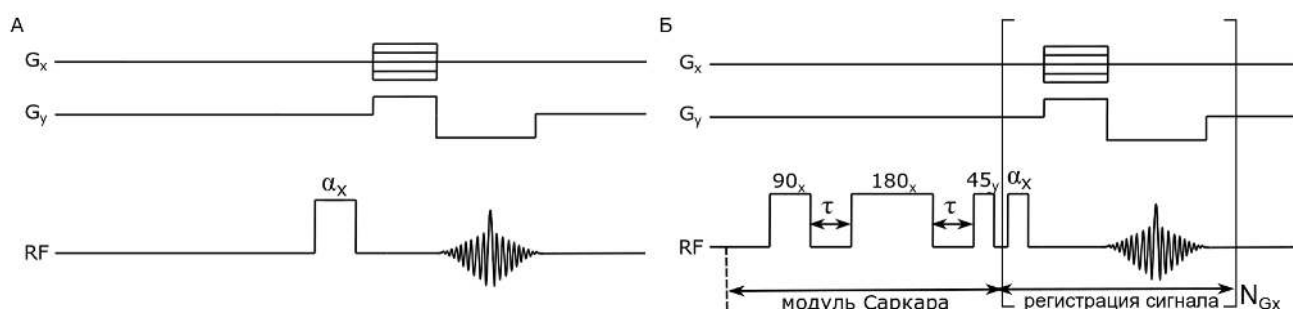


Рисунок 14. Схемы импульсных последовательностей МРТ, используемых для получения двумерных изображений с использованием синфазного (А) и антифазного (Б) сигналов ЯМР в экспериментах, проведенных без гиперполяризации. G_x и G_y — градиенты вдоль осей X и Y соответственно; N_{Gx} — количество приращений для градиента кодирования фазы G_x .

Для преобразования продольного двухспинового порядка ($2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}$), генерируемого в эксперименте PASADENA, в синфазную намагниченность двух

спинов ($\hat{I}_{1z} + \hat{I}_{2z}$), использовалась последовательность импульсов, аналогичная представленной на рисунке Рисунок 14Б, за исключением того, что первый РЧ импульс был равен 45° , а третий – 90° , чтобы возбудить максимум интенсивности продольного двухспинового порядка.

Первый импульс $(45^\circ)_x$ переводит продольный двухспиновый порядок в антифазную намагниченность $(2\hat{I}_{1Y}\hat{I}_{2Z} + 2\hat{I}_{1Z}\hat{I}_{2Y})$ и ряд нерегистрируемых членов, которые далее не будут рассматриваться. В блоке эволюции $(\tau - (180^\circ)_x - \tau)$ под действием скалярного спин-спинового взаимодействия происходит преобразование антифазной намагниченности в сумму антифазных и синфазных компонент с коэффициентами, зависящими от величины $2\pi J\tau$. Полное преобразование антифазной намагниченности в синфазную достигается при выборе $\tau = 1/4J$, когда $\cos(2\pi J\tau) = 0$. Далее импульс $(90^\circ)_Y$ переводит поперечную синфазную намагниченность $(\hat{I}_{1X} + \hat{I}_{2X})$ в продольную синфазную намагниченность $(\hat{I}_{1z} + \hat{I}_{2z})$, которая затем возбуждается регистрирующим импульсом $(\alpha^\circ)_x$. В результате перед регистрацией формируется преимущественно синфазная намагниченность $(\hat{I}_{1Y} + \hat{I}_{2Y})$.

Регистрация сигнала не осуществлялась непосредственно после второго интервала τ , поскольку в этом случае полную последовательность пришлось бы повторять для каждого значения фазокодирующего градиента, что существенно увеличило бы время эксперимента. Вместо этого преобразование антифазной намагниченности в синфазную выполнялось однократно перед блоком пространственного кодирования в плоскости XY. В двумерных экспериментах фазовое (G_X) и частотное (G_Y) кодирование проводилось после импульса $(\alpha^\circ)_x$ (Рисунок 15, $G_Z = 0$). При получении трёхмерных изображений последовательность повторялась для каждого шага фазового кодирования вдоль оси Z.

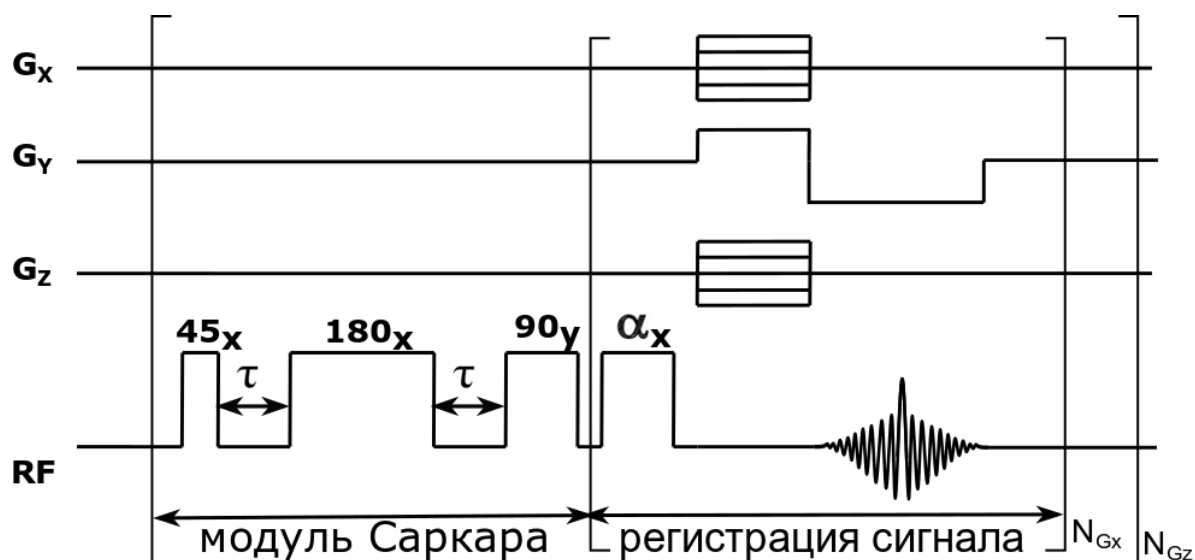


Рисунок 15. Схема импульсной последовательности для получения изображения с преобразованием формы сигнала из антифазного в синфазный. G_x , G_y и G_z — градиенты, применяемые вдоль осей X, Y и Z соответственно; N — количество приращений для соответствующих градиентов.

Следует отметить, что при наличии газового потока ($5 \text{ мл} \cdot \text{с}^{-1}$) менее 20% гиперполяризованного газа, прошедшего стадию преобразования антифазной намагниченности, покидало область регистрации в течение одного цикла последовательности. Такой подход позволил существенно сократить общее время эксперимента и одновременно повысить качество изображений по сравнению с регистрацией МРТ непосредственно от антифазной намагниченности.

Количество усреднений при получении 2М МР изображений гиперполяризованного пропана с использованием порошкообразного катализатора (Rh/TiO_2) составило 128, пространственное разрешение $0,06 \times 0,19 \text{ мм}^2$, размер матрицы 512×16 , время получения изображения с использованием антифазного сигнала составило 15 с и 43 с для синфазного, угол поворота регистрирующего импульса $\alpha \approx 6^\circ$.

Количество усреднений при получении 3М МР изображения гиперполяризованного пропана с использованием гранулированного катализатора ($\text{Rh}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) составило 16, пространственное разрешение $1 \times 0,061 \times 0,93 \text{ мм}^3$, размер матрицы $32 \times 256 \times 16$, время эха (TE) = 2,1 мс, время эксперимента ≈ 1 мин, угол поворота регистрирующего импульса $\alpha \approx 10^\circ$.

2.4.2. Параметры импульсных последовательностей для проведения экспериментов 2М ЯМР с использованием ИППЯ

Все эксперименты с использованием метода COSY проводились в магнитном поле 9,4 Тл микротомографа Bruker Avance III (400 МГц) в условиях PASADENA. Двумерные спектры ЯМР были получены с использованием импульсной последовательности COSY. В экспериментах с β -нитростиролом для предварительного создания продольного спинового порядка из синфазной намагниченности использовалась импульсная последовательность Саркара (Рисунок 16А) [214]. Коэффициент усиления приемника для экспериментов с β -нитростиролом составлял 0,25, ширина спектра 2×2 кГц, размер набора данных 1024×128 точек данных, без усреднения сигнала, а общее время эксперимента 22 мин.

В экспериментах по каталитическому гидрированию перед каждым повторением импульсной последовательности с новым значением задержки t_1 осуществлялось обновление гиперполяризованного продукта, поскольку ранее сформированная неравновесная намагниченность к моменту регистрации уже была использована. Для этого в случае гидрирования в жидкой фазе раствор барботировали газовой смесью, тогда как при гетерогенном гидрировании в газовой фазе газовую смесь пропускали через реактор (Рисунок 16Б). После завершения барботирования (или подачи газа) перед подачей первого радиочастотного импульса последовательности COSY вводили дополнительную задержку, обеспечивающую остановку потока.

В двумерных экспериментах ЯМР COSY по гомогенному гидрированию коэффициент усиления приемника составлял 90,5, ширина спектра 4×8 кГц, размер набора данных 2048×512 , количество усреднений сигнала 4, время барботирования газовой смеси через раствор составляло 4 с, задержка после остановки потока перед запуском импульсной последовательности составляла 2,5 с, а общее время эксперимента 4,5 ч. В экспериментах по 2М спектроскопии ЯМР гетерогенного гидрирования в жидкой фазе коэффициент усиления приемника

составлял 10, ширина спектра 4×8 кГц, размер набора данных 2048×512 , количество усреднений 4, а общее время эксперимента составляло 4,5 ч. В экспериментах по 2М спектроскопии ЯМР гетерогенного гидрирования в газовой фазе коэффициент усиления приемника составлял 90,5, ширина спектра 4×8 кГц, размер набора данных 2048×512 , количество усреднений 8, смесь пропусклась через реактор в течении 2 с, импульсная последовательность запускалась сразу после остановки потока, а общее время эксперимента составляло 20 мин.

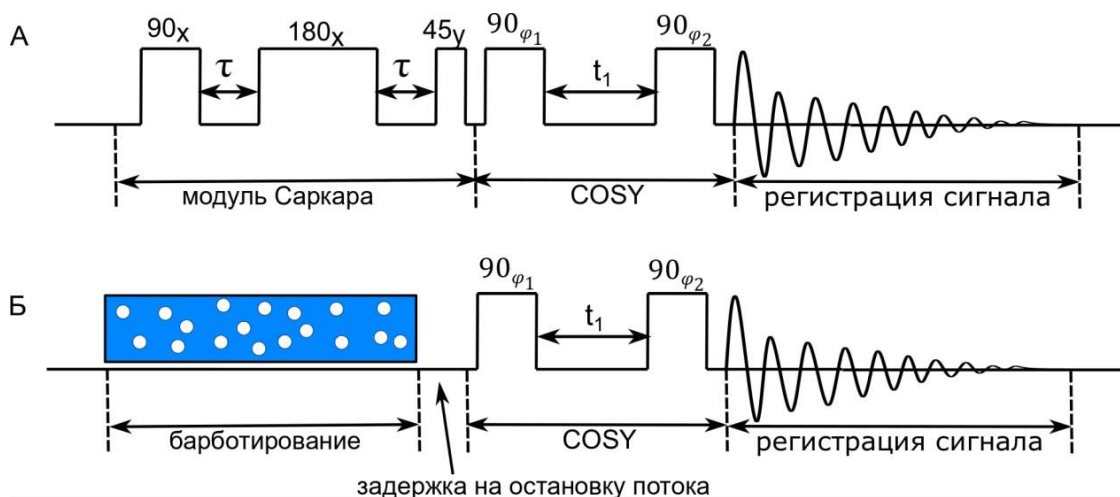


Рисунок 16. А – Схема импульсной последовательности COSY с предварительным применением модуля, преобразующего синфазную намагничённость в антифазную (модуль Саркара). Б – Схема импульсной последовательности COSY с предварительным барботированием газа через катализатор для получения гиперполяризованного продукта.

2.4.3. Параметры импульсной последовательности для экспериментов ЯМР в реакторах с полыми стеклянными трубками

Пространственно-разрешенная спектроскопия ЯМР проводилась с использованием импульсной последовательности спинового эха с первым РЧ импульсом с углом поворота 45° при регистрации гиперполяризованного продукта или 90° при регистрации равновесного сигнала, и с использованием градиентов фазового кодирования. Число точек фазового кодирования составило 32, что соответствует толщине слоя – 0,125 мм. Далее, для краткости, такие пространственно-разрешенные спектроскопические наборы данных (интенсивность сигнала ЯМР как функция химического сдвига и положения вдоль оси Z) называются «псевдо-2М спектрами».

2.4.4. Параметры импульсной последовательности для экспериментов ЯМР в реакторах с полыми сферами

Эксперименты с инертными сферами

Спектры ЯМР ^1H высокого разрешения были получены на спектрометре ЯМР Bruker Avance (300 МГц) с использованием канала ^1H радиочастотного датчика ($d = 5$ мм). Все спектры ЯМР были получены со 128 накоплениями сигнала, временем повторения 10 с и 2048 точками данных во временной области (TD). Псевдодвумерные пространственно-разрешенные спектры ЯМР были получены с использованием широкополосного радиочастотного датчика с диаметром РЧ катушки 10 мм, оснащенного одноосевым градиентом Z (максимальная величина градиента составляет 50 Гс/см). Спектры ЯМР были получены с использованием одного радиочастотного импульса с углом поворота 90° . Пространственно-разрешенные спектры ЯМР были получены с использованием импульсной последовательности спинового эха [1]. Число точек фазового кодирования составило 32, что соответствует толщине слоя – 0,125 мм. Эти параметры привели к времени регистрации набора данных 2,5 мин.

MP изображения были получены на микротомографе Bruker Avance III (400 МГц), оснащенный тремя градиентными катушками с максимальной величиной градиентов, равной 150 Гс/см. Эксперименты проводились с использованием канала ^1H радиочастотного датчика ($d = 15$ мм). MP изображения были получены с использованием стандартной импульсной последовательности градиентного эха FLASH [68]. Для всех MP изображений использовались следующие параметры записи: угол поворота = 10° , ширина спектра $20 \times 20 \times 20$ кГц, размер полученного набора данных $256 \times 16 \times 32$, пространственное разрешение $0,06 \times 0,9 \times 2$ мм³, 2048 усреднений, время повторения между возбуждающими РЧ импульсами 100 мс, время эха 0,9 мс. Эти параметры привели к времени получения изображений 2 ч 21 мин.

Эксперименты с полыми сферами с каталитически активным компонентом

Мониторинг реакции осуществлялся *in situ* с помощью спектроскопии ЯМР ^1H с пространственным разрешением. Все эксперименты ЯМР и МРТ проводились на микротомографе Bruker Avance III 400 МГц с использованием канала ^1H коммерчески доступного радиочастотного датчика с диаметром РЧ катушки 25 мм.

Псевдо-2М пространственно-разрешенные спектры ЯМР ^1H были получены с использованием импульсной последовательности MRSI. Число точек фазового кодирования вдоль оси Z составило 32. Жесткий радиочастотный импульс возбуждения составлял 90° или 45° с н- H_2 или п- H_2 соответственно. Во всех экспериментах MRSI использовались следующие параметры регистрации данных: размер полученного набора данных 2048×32 , пространственное разрешение вдоль оси Z 1,25 мм, поле обзора вдоль оси Z 40 мм, 32 усреднения, время повторения 1 с. Эти параметры привели к времени регистрации набора данных 15 мин. Во всех экспериментах по псевдо-2М спектроскопии ЯМР градиент пространственного кодирования применялся вдоль оси Z, соответствующей продольной оси реактора и направлению потока газа.

Конверсия оценивалась для каждого среза вдоль оси z по соответствующему спектру ЯМР ^1H . Поскольку псевдо-двумерные спектры были получены в условиях потока, необходимо учитывать подавление сигналов ЯМР. Этот эффект может возникнуть из-за недостаточного времени ($< 3T_1$) для достижения ядерной намагниченностью равновесия в сильном поле. Таким образом, когда газ непрерывно протекает через чувствительную область датчика ЯМР, его сигнал уменьшается по сравнению со значением теплового равновесия, и это уменьшение становится более выраженным с увеличением скорости потока. Для учета такого подавления сигнала, связанного с потоком, интегралы каждого сигнала ЯМР ^1H были разделены на поправочные коэффициенты. Эти коэффициенты различаются для реагентов и продуктов и были определены экспериментально путем пропускания смеси пропена (или пропана) и н- H_2 (молярное соотношение пропена (или пропана)/ H_2 составляло 1:4) через ампулу

ЯМР диаметром 5 мм без катализатора. Поправочные коэффициенты приведены в Таблица 1.

Таблица 1. Поправочные коэффициенты для учета подавления сигнала ЯМР ^1H отдельных групп пропена и пропана, вызванного потоком.

Поток, мл/мин	Сигнал ЯМР ^1H				
	CH группа пропена	CH ₂ группа пропена	CH ₃ группа пропена	CH ₂ группа пропана	CH ₃ группа пропана
20	0.61	0.61	0.77	0.81	0.79
50	0.40	0.42	0.59	0.61	0.60
100	0.20	0.20	0.35	0.31	0.37
160	0.13	0.10	0.23	0.25	0.25

Значение конверсии пропена (X) в определенном срезе рассчитывалось как отношение сигнала ЯМР пропана к сумме сигналов пропана и непрореагировавшего пропена, определенных по спектрам ЯМР, полученным после прекращения потока:

$$X = \frac{S_{\text{пропан}/8}}{S_{\text{пропан}/8} + S_{\text{пропен}/6}} \times 100\%.$$

При расчёте интегральные интенсивности сигналов нормировались на число протонов, вносящих вклад в соответствующие сигналы (8 протонов для пропана и 6 протонов для пропена).

Усиление сигнала (signal enhancement, SE) рассчитывалось как отношение сигнала гиперполяризованного пропана к сигналу термического пропана:

$$SE = \frac{S_{\text{гип}}}{S_{\text{терм}}} * 4,$$

где $S_{\text{гип}}$ обозначает абсолютное значение сигналов ЯМР гиперполяризованного пропана; $S_{\text{терм}}$ — сумма сигналов термического пропана, определенных по спектру ЯМР, полученному после прекращения потока. Умножение на коэффициент 4 учитывает разницу в количестве ядер водорода, вносящих вклад в сигналы. В случае гиперполяризации в сигнал ЯМР вносят вклад только два атома водорода, пришедшие из одной молекулы p-H_2 . В отличие

от этого, в условиях термического равновесия вносят вклад все восемь ядер водорода пропана. Поэтому для нормировки сигналов относительно количества вносящих вклад ядер отношение умножается на коэффициент 4.

Получение МР изображений осуществлялось с использованием стандартной импульсной последовательности градиентного эха FLASH с селективным по химическому сдвигу возбуждающим РЧ импульсом (полоса возбуждения составляла 100 Гц, мощность — 1 мВт). Для селективного получения МР изображений пропана применялся радиочастотный импульс возбуждения, селективный по химическому сдвигу, при химическом сдвиге группы CH_2 пропана (4,8–5,1 м. д.), тогда как для аналогичных МР изображений пропана возбуждался только сигнал группы CH_3 (0,95 м. д.). Количество усреднений составляло 512 и 128 для селективной МРТ пропана и пропана соответственно. Для всех МР изображений использовались следующие параметры получения данных: размер полученного набора данных составлял $256 \times 16 \times 16$, пространственное разрешение — $0,06 \times 0,9 \times 2,5 \text{ мм}^3$, поле обзора — $15 \times 15 \times 40 \text{ мм}^3$, время повторения — 200 мс. Эти параметры привели к времени получения изображения 8,5 ч для пропана и 2 ч для пропана. В экспериментах по МРТ полученные изображения представляют собой срезы, перпендикулярные оси реактора (плоскость XY).

ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Преобразование антифазной намагниченности в синфазную для повышения чувствительности МРТ

В данном разделе представлены результаты экспериментальной проверки влияния антифазного характера намагниченности на качество МР изображений. Работа была направлена на оценку потерь чувствительности, возникающих при применении стандартных импульсных последовательностей МРТ, и на демонстрацию возможности их компенсации путём преобразования антифазной намагниченности в синфазную. Эксперименты выполнены как на модельной системе, так и в условиях *operando* для реакции гетерогенного гидрирования, включая трёхмерную визуализацию распределения гиперполяризованного продукта в присутствии каталитических гранул.

3.1.1. Проверка гипотезы на модельной системе

На первом этапе на модельной системе в условиях теплового равновесия (без применения гиперполяризации) была проверена гипотеза о возможном отрицательном влиянии антифазного характера намагниченности на качество МР изображений. В качестве образца использовали ампулу ЯМР диаметром 10 мм, содержащую раствор этанола (10 об.%) в D₂O.

Для сравнения были выполнены эксперименты по спектроскопии ЯМР (Рисунок 17А, Б) и МРТ (Рисунок 17В, Г) как для стандартной синфазной намагниченности, так и для искусственно сформированного антифазного начального состояния. 2М МР изображение для синфазной начальной намагниченности получали с использованием стандартной импульсной последовательности FLASH (Рисунок 14А). Далее для демонстрации влияния антифазной намагниченности в начале импульсной последовательности был добавлен модуль Саркара [214] (Рисунок 14Б), позволяющий преобразовать синфазную намагниченность в антифазную. Спектры ЯМР ¹H и МРТ

изображения, полученные для антифазной намагниченности, представлены на Рисунок 17Б и Г соответственно.

Максимальная амплитуда антифазного сигнала в спектре ЯМР практически не отличалась от амплитуды синфазного сигнала. Однако при переходе к МР визуализации наблюдалось резкое снижение ОСШ. Для количественной оценки ОСШ на МР изображениях выделяли область сигнала в виде круговой области в центре, а область шума — в виде квадратной области в верхнем левом углу изображения, вне зон артефактов и краевых искажений. ОСШ рассчитывали как отношение среднего значения интенсивности сигнала к уровню шума. Среднее значение сигнала определяли как сумму интенсивностей пикселей в области сигнала, делённую на их количество. Уровень шума оценивали по стандартному отклонению интенсивностей пикселей в области.

Для изображения, полученного с синфазной намагниченностью, ОСШ составляло 45 (Рисунок 17В), тогда как для антифазного сигнала оно уменьшалось до 5 (Рисунок 17Г). Таким образом, ухудшение качества изображения обусловлено не снижением суммарной интенсивности сигнала, а частичной взаимной компенсацией его положительной и отрицательной компонент в МРТ. Следует отметить, что в условиях МРТ перекрывание компонент антифазного сигнала усиливается по сравнению со спектроскопией ЯМР. Это связано с применением градиентов магнитного поля для пространственного кодирования, которые приводят к распределению частот сигнала внутри каждого вокселя и, как следствие, к дополнительному уширению линии. В результате положительные и отрицательные компоненты антифазного сигнала перекрываются сильнее, что приводит к дополнительному снижению ОСШ.

Важно подчеркнуть, что форма искусственно сформированного антифазного спектра воспроизводит характер сигналов, наблюдаемых при гидрировании с использованием $p\text{-H}_2$ в сильном магнитном поле. Это свидетельствует о существенных потерях чувствительности МРТ в экспериментах ИППЯ в условиях PASADENA при применении стандартных импульсных

последовательностей. Следовательно, при использовании ИППЯ в сильном магнитном поле для исследования реакций гетерогенного гидрирования методом МРТ необходимо учитывать характер намагниченности при формировании изображений.

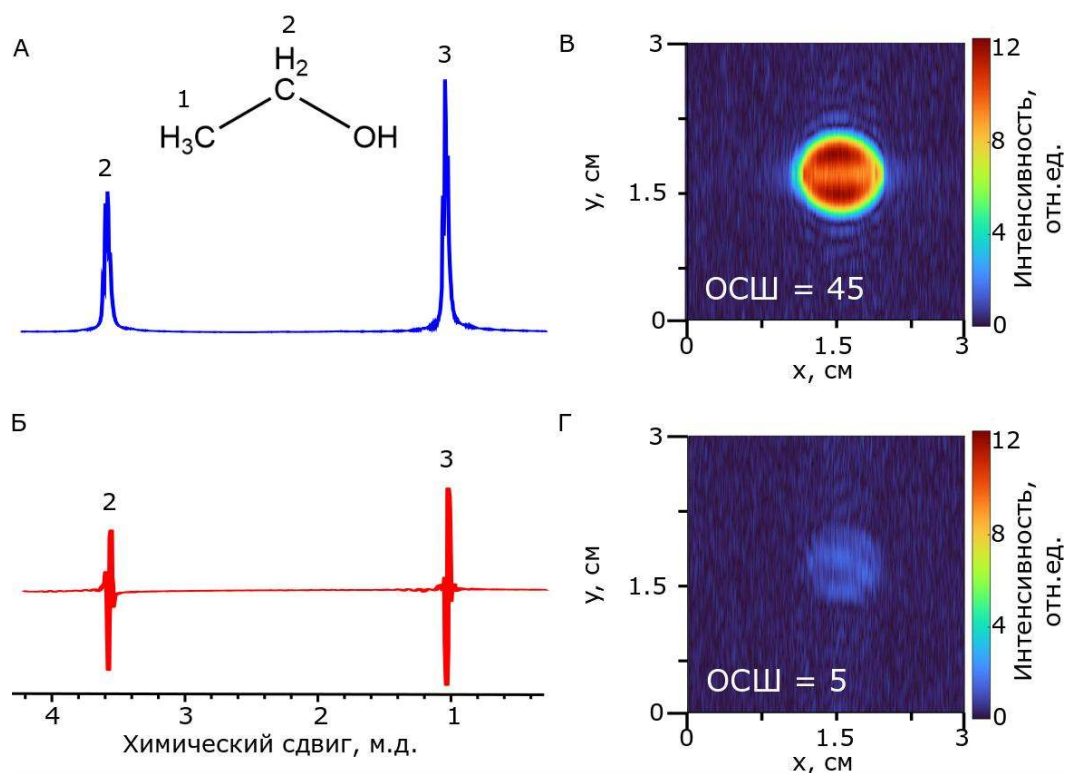


Рисунок 17. Спектры ЯМР ^1H 10% раствора этанола в D_2O , полученные с помощью импульса с углом поворота 90° (А) и с помощью последовательности 90° - τ - 180° - τ - 45° (Б), где $\tau = 1/4J = 35$ мс. МРТ изображение 10% раствора этанола и D_2O , полученная по ядрам ^1H с помощью импульсной последовательности FLASH без (В) и с (Г) использованием последовательности импульсов, преобразующих синфазный сигнал в антифазный вид (количество усреднений 32, пространственное разрешение $0,061 \times 0,19$ мм², размер матрицы 512×16 , время эксперимента = 35 с, угол поворота регистрирующего импульса $\alpha \approx 3^\circ$).

3.1.2. Результаты экспериментов в реакционных условиях

Для экспериментальной проверки предложенного подхода в условиях протекания каталитической реакции в качестве модельной системы была выбрана реакция гидрирования пропена с использованием $p\text{-H}_2$, позволяющая получать антифазный порядок на продукте реакции (пропане, Рисунок 9А). В качестве катализатора использовался порошкообразный 1% Rh/TiO_2 с размером металлических частиц 0,81 нм, ранее продемонстрировавший высокую эффективность в реакциях парного присоединения водорода [215]. Преобразование антифазной намагниченности пропана в синфазную было

выполнено с использованием импульсной последовательности, представленной на Рисунок 15. Параметры импульсной последовательности были оптимизированы экспериментально. В частности, оптимальное время задержки τ составило 9 мс (Рисунок 18), что значительно меньше теоретического значения $1/4J = 34$ мс (где $J \approx 7,4$ Гц – константа спин-спинового взаимодействия между протонами CH_2 и CH_3 групп в пропане [216]). Снижение оптимальной задержки по сравнению с расчетной величиной обусловлено несколькими факторами. Во первых, пропан не является идеальной АХ-системой из-за наличия дополнительных спин-спиновых взаимодействий. Во-вторых, это отклонение связано со спецификой ЯМР ^1H в газовой фазе, для которой характерны относительно малые времена релаксации ($T_2 \approx 0,6$ с [217]; $T_1 < 1$ с [218,219]) по сравнению с жидкостями ($T_1, T_2 \sim 1-3$ с [220,221]), что требует применения более коротких импульсных последовательностей.

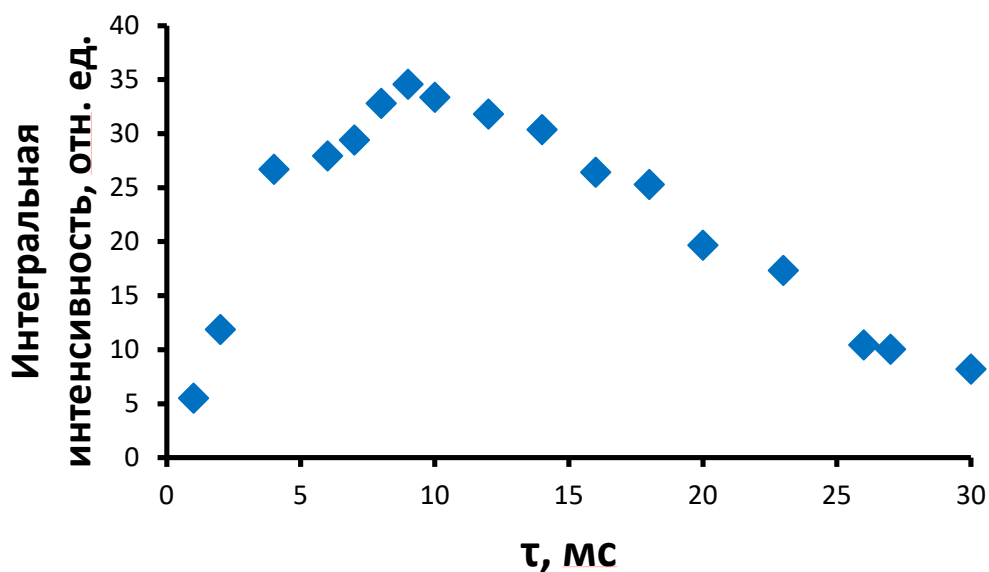


Рисунок 18. График зависимости суммарной интегральной интенсивности сигналов пропана в спектре ЯМР ^1H от задержки τ в импульсной последовательности преобразующей антифазную намагниченность в синфазную.

После подбора оптимальных параметров импульсной последовательности были получены 2М МР изображения в плоскости XY. Показано, что при использовании стандартной импульсной последовательности FLASH удаётся

получить изображение гиперполяризованного пропана с отношением сигнал/шум (ОСШ), равным 70 (Рисунок 19А).

Сравнение изображений, полученных с синфазной и антифазной намагниченностью, продемонстрировало существенное различие по чувствительности. ОСШ для синфазного сигнала превышало значение, зарегистрированное для антифазного, более чем в два раза (Рисунок 19В; ОСШ = 150). Применение импульсной последовательности, обеспечивающей преобразование антифазной намагниченности в синфазную, позволяет уменьшить взаимную компенсацию положительных и отрицательных компонент сигнала и тем самым повысить чувствительность МРТ при исследовании реакций с использованием $p\text{-H}_2$.

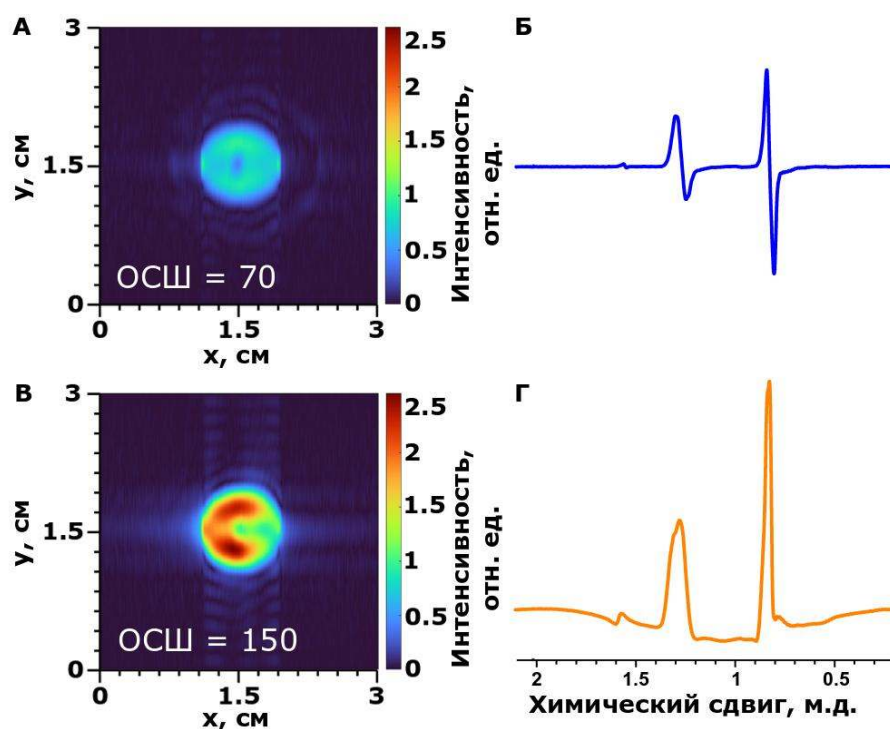


Рисунок 19. ^1H МРТ гиперполяризованного пропана с использованием последовательности FLASH без (А) и с (В) предварительным применением последовательности импульсов, преобразующей антифазный сигнал в синфазный (количество усреднений 128, пространственное разрешение $0,061 \times 0,19 \text{ мм}^2$, размер матрицы 512×16 , время получения изображений: А – 15 с, В – 43 с, угол поворота регистрирующего импульса $\alpha \approx 6^\circ$); и соответствующие спектры ЯМР ^1H (Б и Г). Сигнал, обозначенный цифрой 1 на спектрах ЯМР, соответствует CH_3 группе пропана, а сигналы 2 и 3 соответствуют CH_2 и CH_3 группам пропана соответственно. Искривление базовой линии на спектре (Г) обусловлено особенностями реализации импульсной последовательности, преобразующей антифазный сигнал в синфазный.

Следующим этапом работы стало приближение условий эксперимента к более реалистичной геометрии каталитического реактора. Для этого в чувствительную область спектрометра были помещены три гранулы SiO_2 диаметром 5 мм с катализатором 1% Rh/TiO₂ (Рисунок 20А). Наличие твёрдой фазы в области регистрации приводит к дополнительной неоднородности магнитного поля, что существенно усложняет проведение МРТ экспериментов.

Несмотря на это, 3М МРТ гиперполяризованного пропана с использованием импульсной последовательности, преобразующей антифазную намагниченность в синфазную, позволила чётко визуализировать расположение каталитических гранул в ампуле (Рисунок 20Б), тогда как стандартная импульсная последовательность без преобразования антифазного сигнала не обеспечивала достаточной интенсивности сигнала для корректной визуализации (Рисунок 20В). Полный набор срезов трёхмерного изображения приведён в Приложении (Рисунок П1 и Рисунок П2).

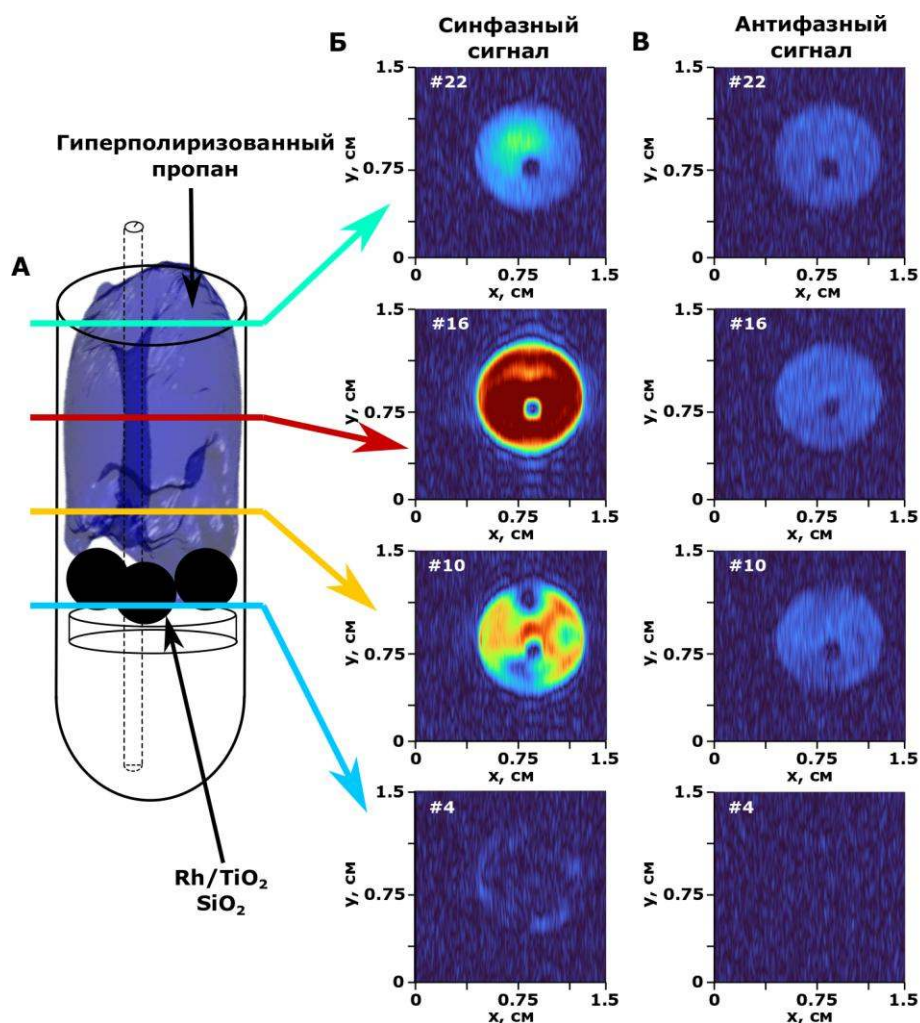


Рисунок 20. Схематичное изображение реактора с каталитически активными гранулами катализатора (А). Проекция двумерных срезов (#4, #10, #16 и #22), полученные с помощью 3М ¹H МРТ гиперполяризованного пропана с использованием (Б) и без использования (В) модуля импульсной последовательности, преобразующей антифазный сигнал к синфазному виду перед применением стандартной импульсной последовательности FLASH (количество усреднений 16, пространственное разрешение $1 \times 0,061 \times 0,93$ мм³, размер матрицы $32 \times 256 \times 16$, размер области регистрации $32 \times 15 \times 15$ мм³, время эха = 2,1 мс, время эксперимента \approx 1 мин, угол поворота регистрирующего импульса $\alpha \approx 10^\circ$).

На рисунке Рисунок 21 приведена зависимость ОСШ от номера слоя вдоль оси Z. Красной кривой показаны результаты, полученные для 3М МР изображения при использовании импульсной последовательности с преобразованием антифазной намагниченности в синфазную (см. также Приложение, Рисунок П2). В интервале срезов №7–17 наблюдается монотонный рост ОСШ.

Данная тенденция может быть объяснена улучшением однородности магнитного поля по мере удаления от области расположения каталитических гранул. В слоях, находящихся ближе к катализатору, локальные неоднородности

поля приводят к дополнительному уширению линии и снижению амплитуды регистрируемого сигнала. По мере увеличения расстояния вдоль оси Z влияние этих факторов уменьшается, что сопровождается ростом ОСШ.

Максимальное значение ОСШ, равное 25, зарегистрировано для слоя №17. Это значение примерно в 10 раз превышает соответствующий показатель, полученный при использовании стандартной импульсной последовательности FLASH (Рисунок 21, синяя кривая).

При дальнейшем удалении от области максимальной чувствительности наблюдается снижение ОСШ, что связано со снижением интенсивности сигнала вследствие T_1 релаксации гиперполяризованного пропана, а также с падением чувствительности на краю РЧ-катушки, обусловленным уменьшением амплитуды поля B_1 .

Таким образом, применение модифицированной импульсной последовательности, обеспечивающей преобразование антифазной намагниченности в синфазную, приводит к существенному увеличению ОСШ и, соответственно, повышению информативности МР изображений в *operando* условиях.

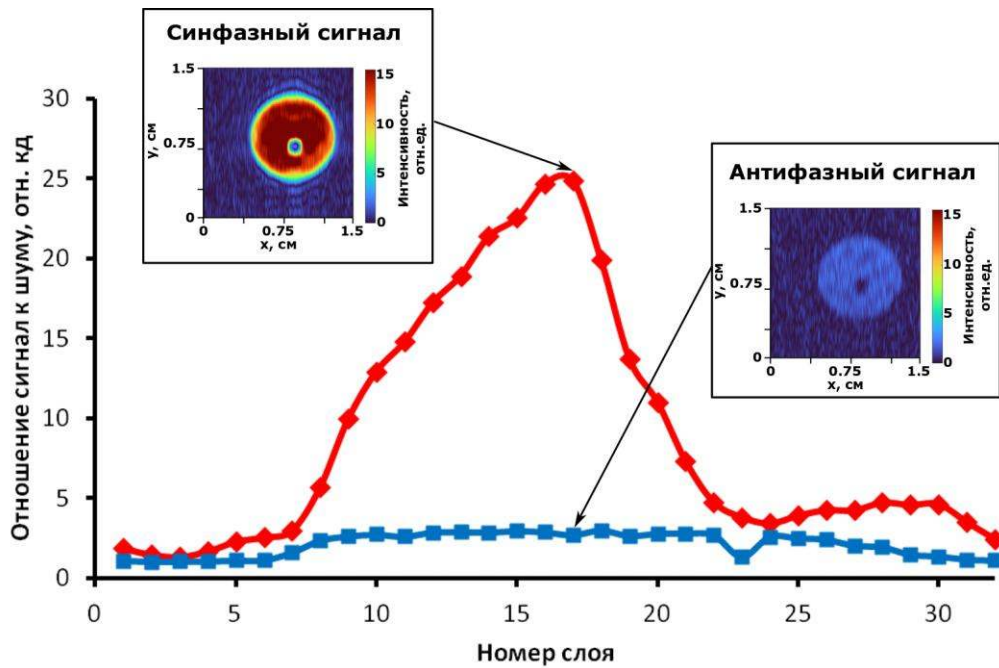


Рисунок 21. Зависимость ОСШ от номера слоя 3М МРТ изображения (красный – МРТ для синфазного сигнала, синий – МРТ для антифазного сигнала). Изображения на графике показывают 17-ый срез 3М МРТ по оси Z, полученный с синфазными и антифазными сигналами. В 17-ом срезе достигается максимальное значение ОСШ для синфазного 3М МРТ.

3.1.3. Обсуждение результатов

Полученные результаты показывают, что вблизи каталитических гранул наблюдается существенное снижение интенсивности сигнала ЯМР. Это связано с нарушением однородности магнитного поля, вызываемым разностью магнитных восприимчивостей. Подавление сигнала выражено достаточно сильно, что, вероятно, дополнительно обусловлено использованием импульсной последовательности на основе градиентного эха, которая весьма чувствительна к локальным неоднородностям магнитного поля.

Как обсуждалось в разделе 1.3.2, в отличие от последовательностей на основе градиентного эха, импульсные последовательности на основе спинового эха обладают большей устойчивостью к локальным искажениям магнитного поля и потенциально могут быть использованы для уменьшения потерь сигнала в подобных условиях.

Дополнительное повышение ОСШ и расширение возможностей визуализации гетерогенных реакционных систем связано с использованием

реакторов, совместимых с исследованиями методами ЯМР, минимизирующих искажения однородности магнитного поля. Разработка и реализация таких конструкций рассмотрены в соответствующей главе диссертации (см. раздел 3.3), где продемонстрирована возможность проведения МРТ-исследований без существенного ухудшения качества сигнала. Это создаёт предпосылки для корректной визуализации распределения реагирующих газов внутри слоя катализатора.

Другим принципиально важным направлением является регистрация спектров ЯМР с высоким спектральным разрешением в условиях выраженной неоднородности магнитного поля. В разделе 3.2 предложен и реализован подход, обеспечивающий получение высокоразрешённых спектров в гетерогенных системах в условиях сильной неоднородности магнитного поля.

3.2. 2М спектроскопия ЯМР высокого разрешения в реакторах с гранулированной засыпкой с использованием метода ИППЯ

В данном разделе представлены результаты теоретического и экспериментального анализа результатов использования импульсной последовательности COSY применительно к системам с антифазной начальной намагничённостью, характерной для экспериментов PASADENA. Основной целью являлась оценка возможности регистрации многоквантовых когерентностей и получения высокоразрешённых спектров ЯМР в условиях выраженной неоднородности магнитного поля, вызванной присутствием гранулированного катализатора в чувствительной области спектрометра ЯМР. Для этого сначала было выполнено моделирование эволюции спиновой системы AX с использованием формализма матрицы плотности, а также проведено численное моделирование двумерных спектров в однородном и неоднородном магнитном поле.

Полученные результаты затем были проверены экспериментально на модельных системах без гиперполяризации и далее подтверждены в реакции

гидрирования пропена с использованием п-Н₂ в гомогенных и гетерогенных процессах.

3.2.1. Моделирование результатов применения импульсной последовательности COSY

Для регистрации многоквантовых когерентностей в 2М спектроскопии ЯМР использовалась импульсная последовательность COSY [222]. Без потери общности в моделировании рассматривалась система из двух слабосвязанных спинов протонов (спиновая система AX, $|\omega_1 - \omega_2| \gg |2\pi J|$), с ларморовскими частотами ω_1 и ω_2 , и константой спин-спинового взаимодействия J_{12} . Квантово-механические операторы для двух спинов ($\hat{I}_{1(x,y,z)}$ и $\hat{I}_{2(x,y,z)}$) были определены следующим образом:

$$\hat{I}_{1(x,y,z)} = \frac{1}{2} (\sigma_{(x,y,z)} \otimes E(2)),$$

$$\hat{I}_{2(x,y,z)} = \frac{1}{2} (E(1) \otimes \sigma_{(x,y,z)}),$$

где $\sigma(x, y, z)$ - матрицы Паули, $E(2)$ – единичные матрицы размером 2×2 .

Начальное состояние соответствует синфазной намагниченности $\hat{I}_{1z} + \hat{I}_{2z}$. Как известно из литературы, в таком случае в 2М спектре ЯМР COSY наблюдается четыре сигнала одноквантовой когерентности (SQC): два сигнала на главной диагонали на частотах (ω_1, ω_1) и (ω_2, ω_2) , и перекрестные сигналы на частотах (ω_1, ω_2) и (ω_2, ω_1) .

Начальный продольный спиновый порядок $2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}$, характерный для эксперимента PASADENA, первым РЧ импульсом $(\pi/2)_x$ преобразуется в сумму нульквантовой (ZQC) и двуквантовой (DQC) когерентностей. Далее спиновая система эволюционирует под действием спин-спинового взаимодействия в течение времени t_1 , после которого подается второй РЧ импульс $(\pi/2)_x$. Преобразование матрицы плотности под действием импульсной последовательности COSY можно выразить следующим образом:

$$\begin{aligned}
2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z} &\xrightarrow{\frac{\pi}{2}\hat{I}_{1x}; \frac{\pi}{2}\hat{I}_{2x}} 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2y} \xrightarrow{\omega_1 t_1 \hat{I}_{1z}; \omega_2 t_2 \hat{I}_{2z}; 2\pi J t_1 \hat{I}_{1z} \hat{I}_{2z}} \\
&\rightarrow 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2y} \cos(\omega_1 t_1) \cos(\omega_2 t_1) - 2\hat{I}_{1y}\hat{I}_{2x} \cos(\omega_1 t_1) \sin(\omega_2 t_1) \\
&\quad - 2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2y} \sin(\omega_1 t_1) \cos(\omega_2 t_1) + \hat{I}_{1x}\hat{I}_{2x} \sin(\omega_1 t_1) \sin(\omega_2 t_1) \xrightarrow{\frac{\pi}{2}\hat{I}_{1x}; \frac{\pi}{2}\hat{I}_{2x}} \\
&\rightarrow 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z} \cos(\omega_1 t_1) \cos(\omega_2 t_1) - 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x} \cos(\omega_1 t_1) \sin(\omega_2 t_1) \\
&\quad - 2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z} \sin(\omega_1 t_1) \cos(\omega_2 t_1) + \hat{I}_{1x}\hat{I}_{2x} \sin(\omega_1 t_1) \sin(\omega_2 t_1).
\end{aligned}$$

Первый и четвертый члены итогового выражения не наблюдаемы в спектре. Оставшиеся члены можно преобразовать, используя формулу $\cos\alpha \sin\beta = \frac{1}{2}\{\sin(\alpha + \beta) + \sin(\beta - \alpha)\}$. После преобразования получаем:

$$-2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2x}[\sin\{(\omega_1 + \omega_2)t_1\} + \sin\{(\omega_2 - \omega_1)t_1\}] - 2\hat{I}_{1x}\hat{I}_{2z}[\sin\{(\omega_1 + \omega_2)t_1\} + \sin\{(\omega_2 - \omega_1)t_1\}].$$

Так, в отличие от синфазной начальной намагниченности, продольный спиновый порядок в эксперименте COSY приводит к появлению сигналов в области суммы и разности частот в направлении F1 ($(\omega_2 \pm \omega_1, \omega_1)$ и $(\omega_2 \pm \omega_1, \omega_2)$).

Хотя форму двумерного спектра в случае однородного магнитного поля легко определить на основе выведенного выражения, для большей наглядности было выполнено моделирование с использованием формализма матрицы плотности на языке программирования Python. Моделирование включало двухспиновую систему с частотами прецессии и константой спин-спинового взаимодействия, соответствующим CH_2 и CH_3 группам пропана в магнитном поле 9,4 Тл (400 МГц). В двумерных модельных спектрах наблюдалась только действительная часть сигнала после применения двумерного преобразования Фурье, чтобы отобразить фазу итогового сигнала. Неоднородность магнитного поля в моделировании вводилась путем добавки к частотам прецессии слагаемого, изменяющегося от 0 до 256 Гц с шагом 2 Гц. Впоследствии спектры с разными

частотами были усреднены, в результате чего был получен окончательный вид спектра для неоднородного магнитного поля.

В двумерных спектрах, полученных в результате моделирования в однородном магнитном поле (Рисунок 22А и Б), сигналы расположены в ожидаемых положениях, как было описано выше. В случае неоднородного магнитного поля сигналы от SQC растягиваются вдоль главной диагонали (Рисунок 22В).

В спектрах ЯМР для продольного начального порядка $2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}$, в случае неоднородного магнитного поля (Рисунок 22Г) сигнал ZQC растягивается только в горизонтальном направлении F2, в силу взаимной компенсации поправок на неоднородность для двух спинов в этом направлении. Это приводит к взаимной компенсации абсорбционной и эмиссионной частей сигналов от разных спиновых пакетов, в результате чего большая часть интенсивности сигнала теряется. В отличие от этого, для DQC сигнал растягивается вдоль линии с углом наклона, равным $\arctg(2)$, поскольку из-за суммирования частот DQC оказывается в два раза чувствительнее к неоднородности магнитного поля, чем SQC. Важно отметить, что в данном случае абсорбционная и эмиссионная части сигналов, соответствующие разным магнитным полям, не перекрываются, что позволяет избежать существенной потери чувствительности, присущей одномерным спектрам при неоднородном уширении антифазного сигнала.

Кроме того, в спектре COSY на рисунке Рисунок 22В наиболее интенсивными оказываются сигналы, расположенные на главной диагонали, что в эксперименте может приводить к интерференции с сигналами, представляющими интерес. В отличие от этого в двумерном многоквантовом спектре преобладают «полезные» сигналы (Рисунок 22Г). Таким образом, выполненное моделирование подтверждает возможность наблюдения антифазных спектров высокого разрешения в одномерном срезе двумерного спектра COSY даже в существенно неоднородном магнитном поле.

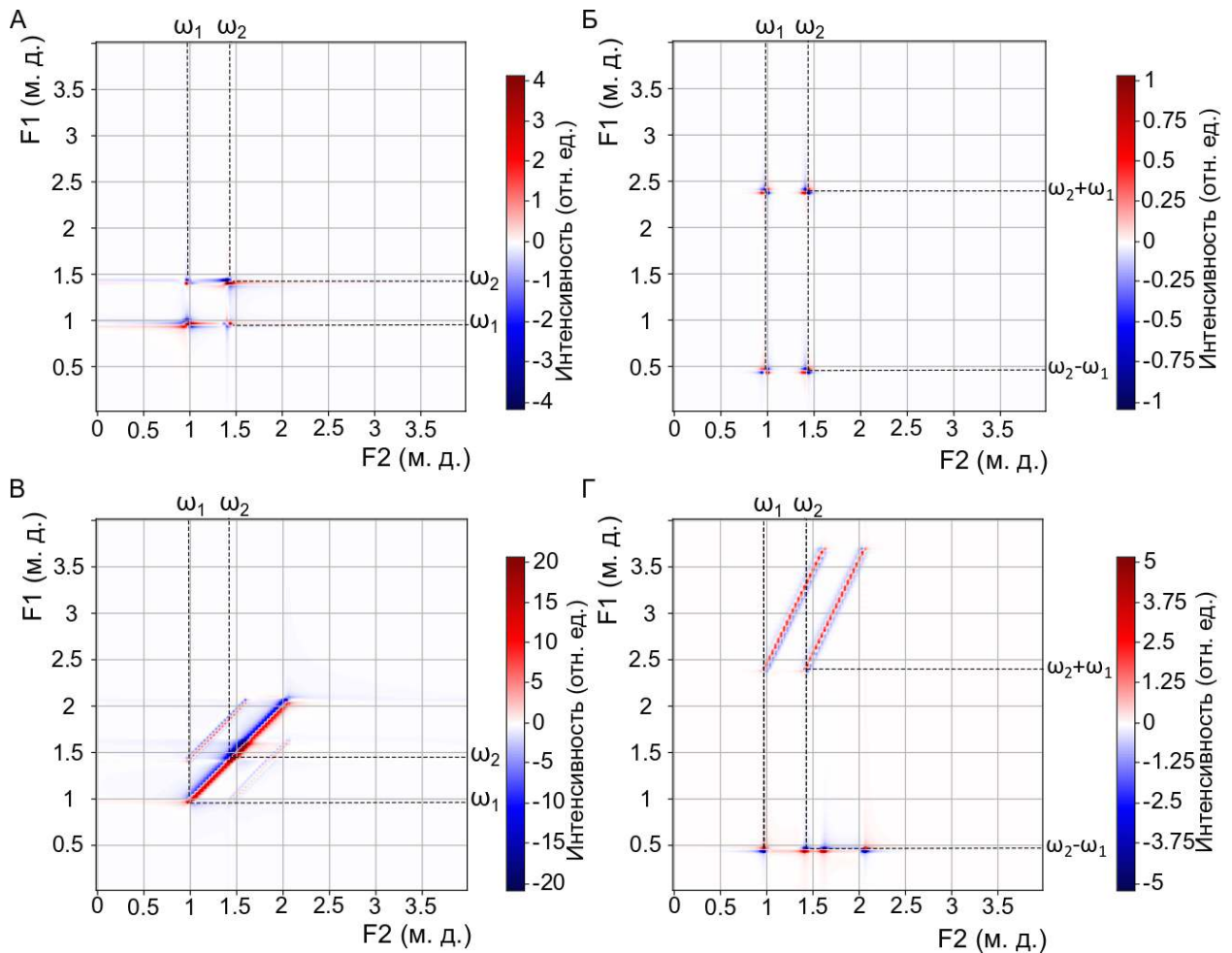


Рисунок 22. 2М спектры ЯМР, рассчитанные для начальной продольной намагниченности и продольного спинового порядка в однородном магнитном поле (А) и (Б), и в неоднородном магнитном поле (В) и (Г) соответственно. Красный цвет в спектре соответствует положительной части сигнала, синий – отрицательной. Параметры моделирования: $\delta_1 = 0,95$ м. д., $\delta_2 = 1,39$ м. д., $J_{12} = 7,4$ Гц, диапазон изменения поправочного слагаемого, отвечающего за неоднородность магнитного поля, - от 0 до 256 Гц (шаг изменения 2 Гц), резонансная частота 400 МГц.

Проверка результатов моделирования проводилась экспериментально на модельной системе без гиперполяризации. Для этого в качестве модельной спиновой системы АХ был выбран β -нитростирол, растворенный в дейтерированном хлороформе (Рисунок 23А). Начальный продольный спиновый порядок $2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}$ был сгенерирован с помощью предварительного применения импульсной последовательности Саркара [214] (Рисунок 16А). Однородность магнитного поля была намеренно искажена с помощью шиммирующих катушек вдоль оси Z.

В одномерном спектре ЯМР (Рисунок 23В, красный), полученном в неоднородном магнитном поле, линии значительно уширены, что приводит к

перекрыванию представляющих интерес сигналов от СН группы нитростирола с сигналом остаточных протонов растворителя (хлороформ-d). В то же время, одномерный срез двумерного спектра ЯМР (Рисунок 23Б), взятый в максимуме сигналов нитростирола, позволяет получить спектр ЯМР высокого разрешения, где присутствуют только высокоинтенсивные полезные сигналы (Рисунок 23Г). Результат также согласуется со спектром, полученным в результате моделирования (Рисунок 23В, черный). Таким образом, результаты эксперимента подтвердили применимость выбранного подхода.

Стоит также отметить, что показанные серым цветом сигналы (Рисунок 23Б) соответствуют ZQC, SQC и DQC протонов хлороформа и фенильного кольца β -нитростирола, а также ZQC СН-группы β -нитростирола.

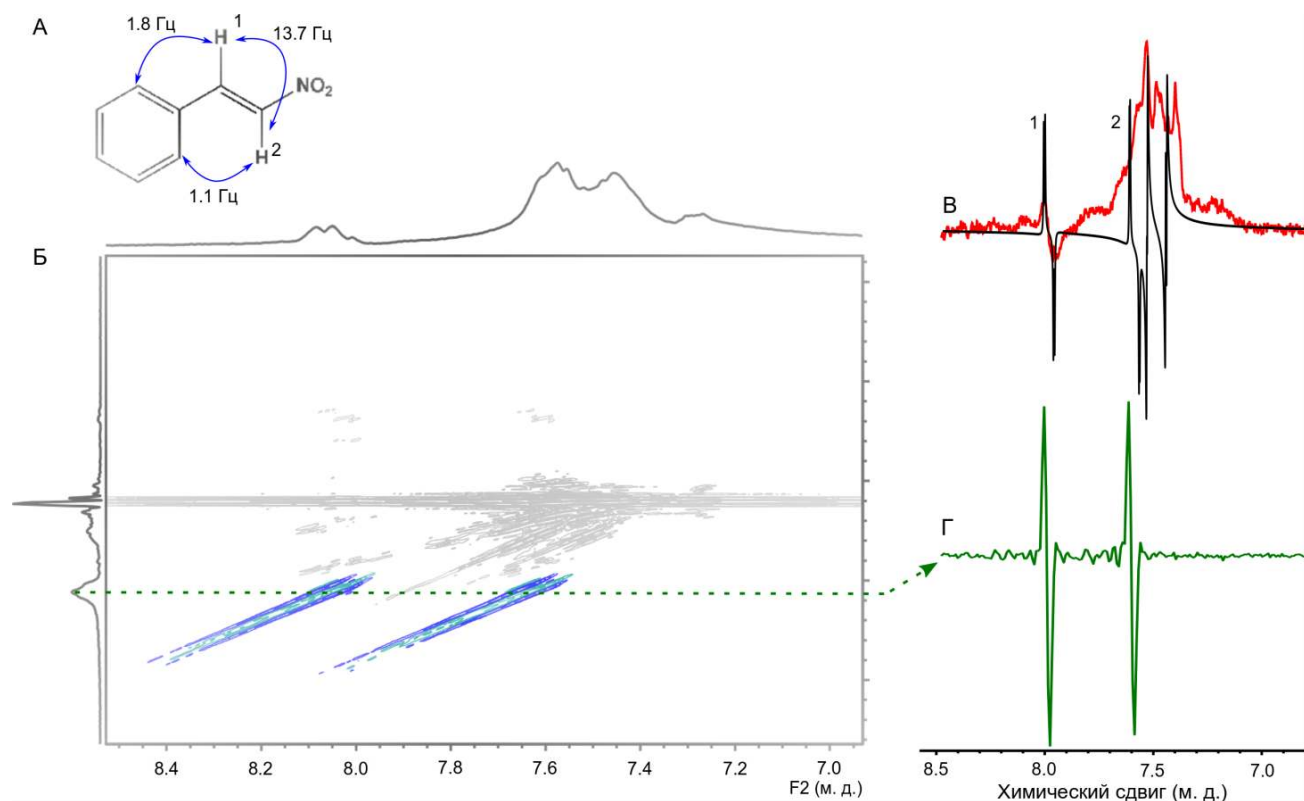


Рисунок 23. А – Структурная формула β -нитростирола. Б – 2М спектр ЯМР β -нитростирола, растворенного в хлороформе-d, полученный с использованием импульсной последовательности COSY с предварительным применением модуля Саркара (представляющий интерес сигнал в спектре выделен цветом, отрицательному сигналу соответствует более темный оттенок синего). В – 1М спектр ЯМР β -нитростирола, растворенного в хлороформе-d, в неоднородном магнитном поле (красный) и смоделированный 1М спектр ЯМР β -нитростирола (черный). Г – одномерный срез 2М спектра ЯМР в максимуме представляющих интерес сигналов.

Ввиду релаксации поляризации, а также наличия вклада непарного пути присоединения п-Н₂ в исследуемых системах, неизбежно будет наблюдаться сигнал SQC. Кроме того, присутствуют равновесные сигналы от растворителя и реагента и сигнал от ZQC гиперполяризованного продукта. Чтобы избавиться от лишних сигналов в спектре и облегчить дальнейшую интерпретацию, в последующих экспериментах при регистрации и накоплении спада свободной индукции использовалось фазовое циклирование.

Импульсная последовательность COSY приведена на рисунке Рисунок 16Б. В работе был реализован фазовый цикл, состоящий из четырех шагов. Фаза первого РЧ импульса последовательно менялась следующим образом: $\varphi_1 = [0^\circ, 180^\circ, 90^\circ, 270^\circ]$, в то время как фаза второго РЧ импульса остается постоянной и равной 0° . Фаза детектирования сигнала выбирается таким образом, чтобы исключить ZQC и SQC, сохраняя только сигнал от DQC ($\varphi_{acquisition} = [0^\circ, 0^\circ, 180^\circ, 180^\circ]$). Далее полученные сигналы для всех шагов цикла суммируются. Благодаря такому суммированию сигналы DQC, фаза которых изменяется согласованно с фазовым циклом, складываются конструктивно, тогда как сигналы с другой фазовой зависимостью (SQC и ZQC) взаимно компенсируются. Подробный анализ данного фазового цикла и изменение фаз когерентностей различных порядков во время действия цикла приведён в приложении.

Моделирование 2М спектра ЯМР для смешанного начального состояния ($\hat{I}_{1z} + \hat{I}_{2z} + 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}$) без использования фазового циклирования показало присутствие всех когерентностей (Рисунок 24А), тогда как при использовании фазового циклирования остается только сигнал от DQC (Рисунок 24Б). При этом без использования фазового цикла интенсивность сигнала SQC оказалась в 4 раза больше, чем DQC при равном соотношении синфазной намагниченности и продольного порядка в начальном состоянии. В случае невысоких уровней поляризации или интенсивном сигнале растворителя сигнал DQC может быть

неразличим на фоне интенсивного равновесного сигнала, что подтверждает необходимость использования фазового цикла.

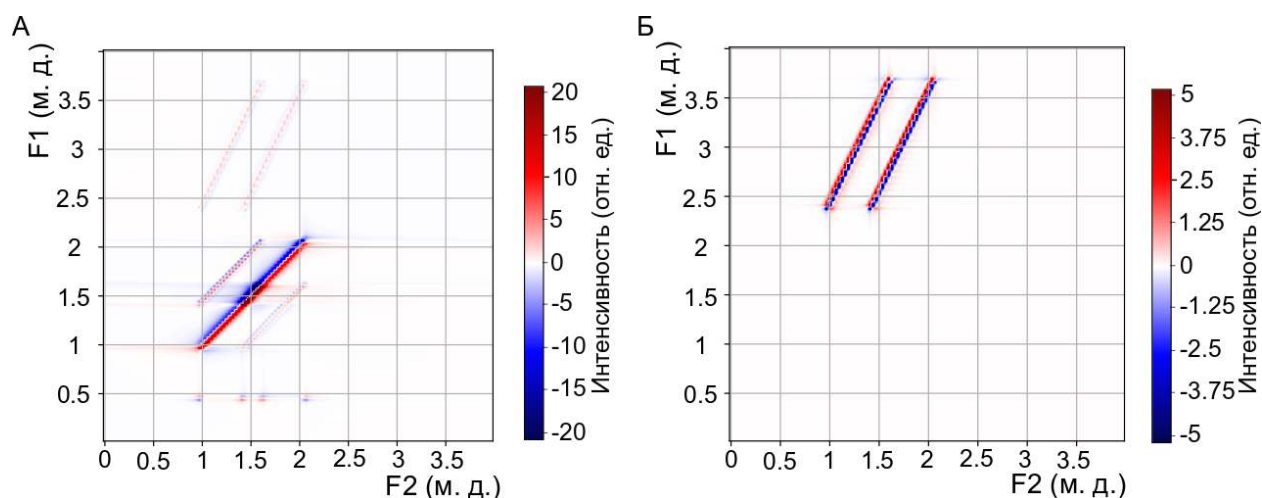


Рисунок 24. 2М спектры ЯМР, рассчитанные для смешанного начального состояния ($\hat{I}_{1z} + \hat{I}_{2z} + 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}$) в неоднородном магнитном поле без (А) и с (Б) использованием фазового циклирования. Параметры моделирования: $\omega_1 = 0,95$ м. д., $\omega_2 = 1,39$ м. д., $J_{12} = 7,4$ Гц, диапазон изменения добавочного слагаемого, отвечающего за неоднородность магнитного поля, - от 0 до 256 Гц (шаг изменения 2 Гц), резонансная частота 400 МГц. На рисунке (А) размытость центрального сигнала, соответствующего одноквантовой когерентности, обусловлена его более высокой интенсивностью по сравнению с остальными сигналами.

3.2.2. Результаты экспериментов с гидрированием

Реакция гидрирования пропена была выбрана в качестве удобной модельной реакции для подтверждения возможности получения высокоразрешенных спектров ЯМР в неоднородном магнитном поле предложенным методом. Начальная антифазная намагниченность генерируется на протонах, присоединенных от п-Н₂ к С=С связи пропена в реакции гидрирования (Рисунок 25А). Подход был протестирован на трех различных каталитических системах: гомогенном жидкофазном гидрировании в каталитически инертном гранулированном слое, гетерогенном жидкофазном гидрировании в гранулированном каталитическом слое и гетерогенном газофазном гидрировании в том же каталитическом слое.

На первом этапе был проведен эксперимент по гомогенному гидрированию, в котором смесь п-Н₂ и пропена барботировалась через раствор катализатора ($[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2 + 2\text{PPh}_3$) в толуоле-d₈ (Рисунок 25А). Спектр ЯМР ¹Н сначала регистрировали в однородном магнитном поле после прекращения подачи газа

(Рисунок 25В, черный спектр). Затем в ампулу с раствором добавили стеклянные шарики для нарушения однородности магнитного поля (Рисунок 10А). Данная модельная система моделирует гетерогенный реактор с гранулированным каталитическим слоем. Применение импульсной последовательности COSY позволило получить двумерный спектр ЯМР (Рисунок 25Б), в котором отчетливо разрешены сигналы пропана и пропена (Рисунок 25Г), тогда как одномерный спектр ЯМР имеет низкую интенсивность, а уширение линий приводит к полному перекрытию сигналов CH_3 группы пропена и CH_2 группы пропана и делает интерпретацию спектра невозможной (Рисунок 25В, розовый спектр).

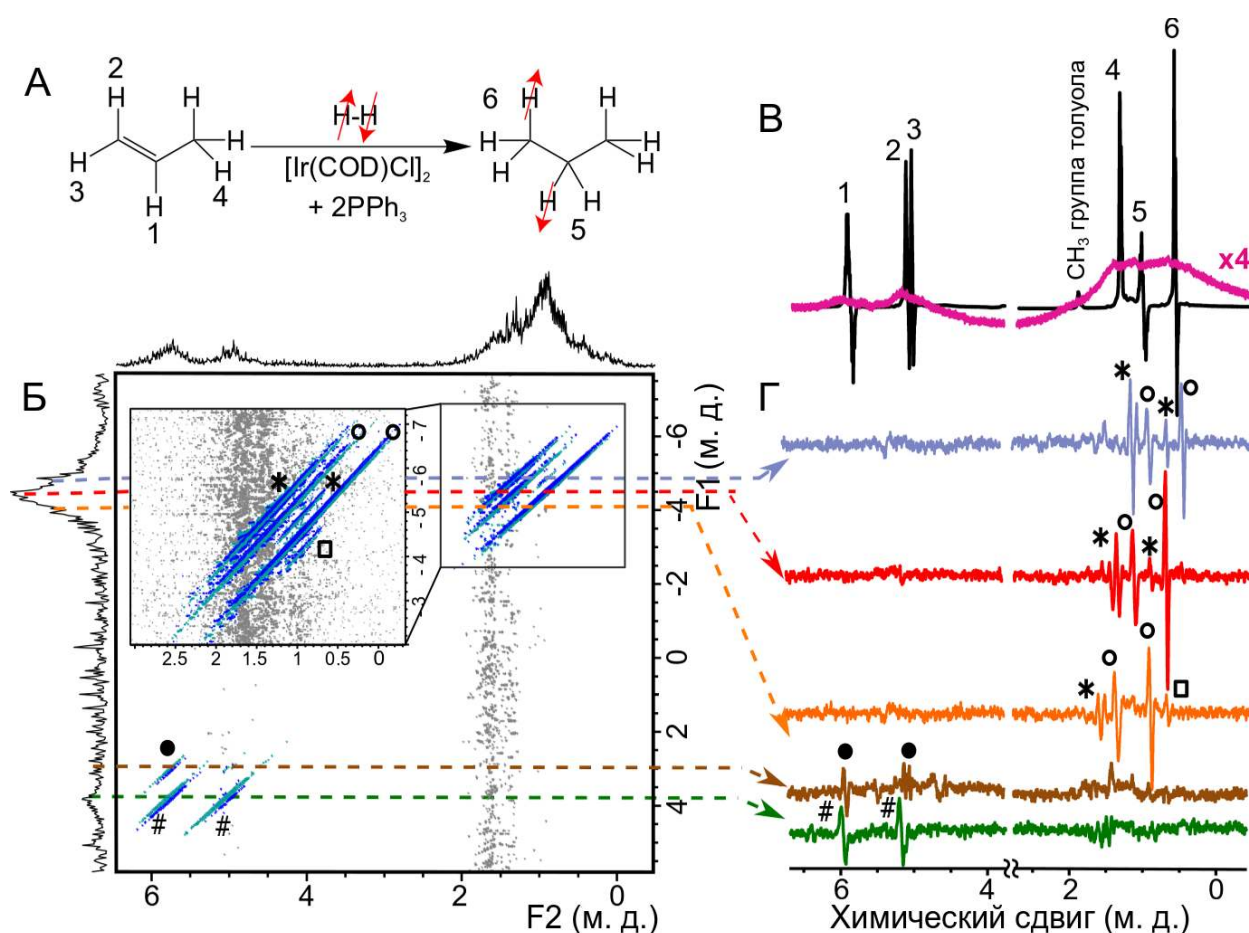


Рисунок 25. А – Схема реакции каталитического гидрирования пропена с использованием $p\text{-H}_2$. Б – 2М спектр ЯМР растворенной смеси гиперполяризованных пропана и пропена, полученный с использованием импульсной последовательности COSY (сигнал от DQC в спектре выделен синим цветом, положительная часть сигнала соответствует темно-синему цвету, отрицательная – светло-синему; серый цвет соответствует t_1 -шуму). В – спектр ЯМР, полученный после остановки барботирования смеси пропена и $p\text{-H}_2$ через раствор катализатора в однородном магнитном поле (черный) и в неоднородном магнитном поле (розовый). Г – одномерные срезы 2М спектра ЯМР в максимуме сигналов пропана и пропена. Метки (*, #, o и др.) приведены для удобства сопоставления сигналов в 2М спектре ЯМР с соответствующими сигналами на одномерных срезах.

На следующем этапе предложенный подход был апробирован в условиях гетерогенного гидрирования пропена в жидкой фазе (Рисунок 26А). Для этого каталитические гранулы из SiO_2 с катализатором Rh/TiO_2 [223] помещали на дно ампулы ЯМР, заполненной метанолом- d_4 . Газовую смесь пропена и $p\text{-H}_2$ подавали через капилляр на дно ампулы (Рисунок 10Б). Одномерные срезы (Рисунок 26 Г) 2М спектра ЯМР (Рисунок 26Б) также показали высокое спектральное разрешение. В частности, в спектре, представленном зеленым цветом, отчетливо визуализируется мультиплетная структура пропана.

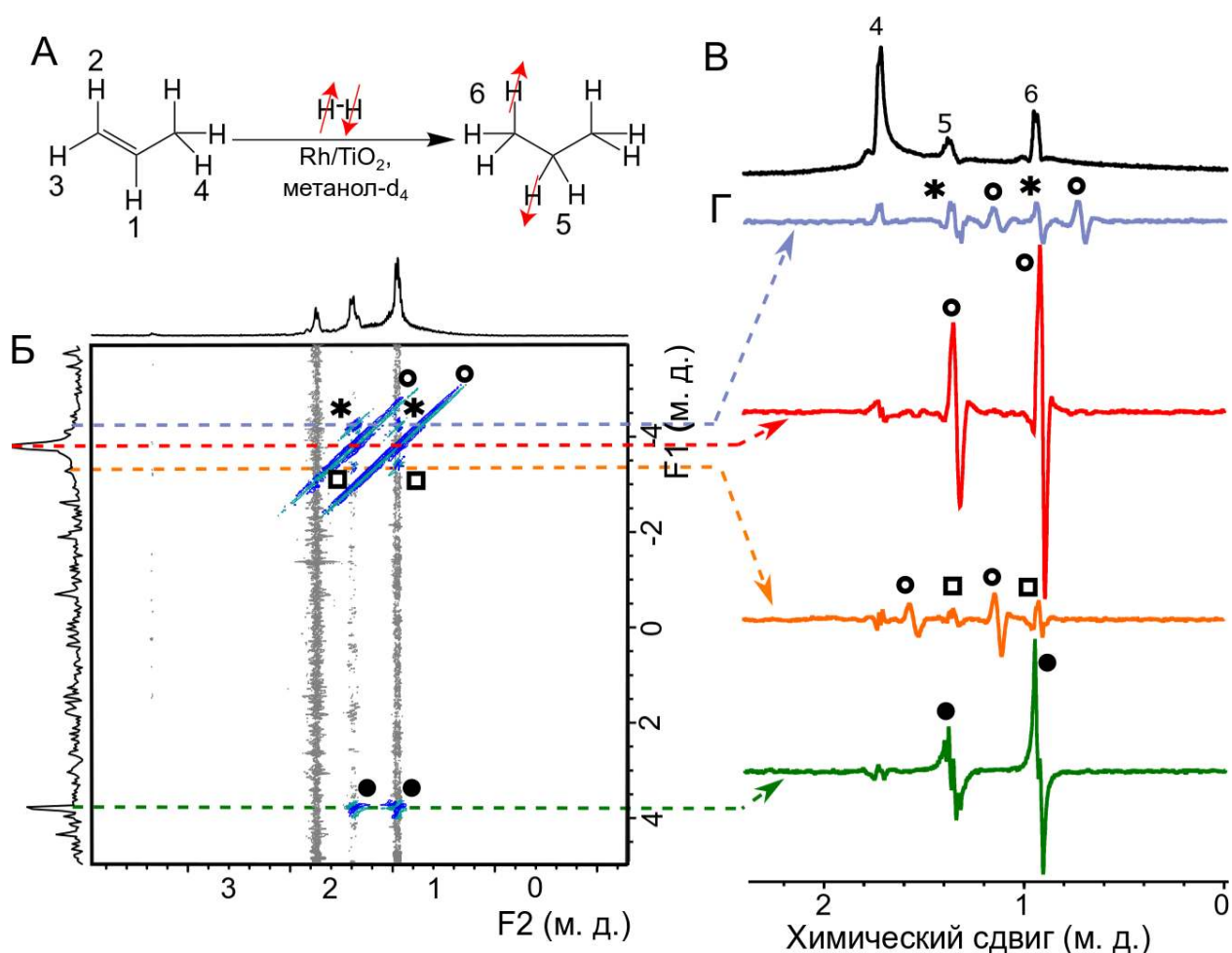


Рисунок 26. А – Схема реакции гетерогенного каталитического гидрирования пропена с использованием $p\text{-H}_2$. Б – 2М спектр ЯМР растворенного гиперполяризованного пропана, полученный с использованием импульсной последовательности COSY (сигнал от DQC в спектре выделен синим цветом, положительная часть сигнала соответствует темно-синему цвету, отрицательная – светло-синему; серый цвет соответствует t_1 -шуму). В – спектр ЯМР, полученный после остановки барботирования смеси пропена и $p\text{-H}_2$ через раствор катализатора в неоднородном магнитном поле. Г – одномерные срезы 2М спектра ЯМР в максимуме сигналов пропана. Метки (*, #, ○ и др.) приведены для удобства сопоставления сигналов в 2М спектре ЯМР с соответствующими сигналами на одномерных срезах.

Далее с использованием того же гранулированного катализатора подход был протестирован в реакции газофазного гетерогенного гидрирования пропена. Газовая смесь пропена и $p\text{-H}_2$ подавалась через капилляр на дно ампулы ЯМР, содержащей исключительно гранулы катализатора без жидкой фазы (Рисунок 10В). Применение импульсной последовательности COSY в сочетании с эффектом ИППЯ позволило получить высокоразрешенные спектры в газовой фазе в условиях сильной неоднородности магнитного поля (Рисунок 27Г). В то же время в одномерном спектре ЯМР сигналы пропана оказываются существенно уширены (Рисунок 27В).

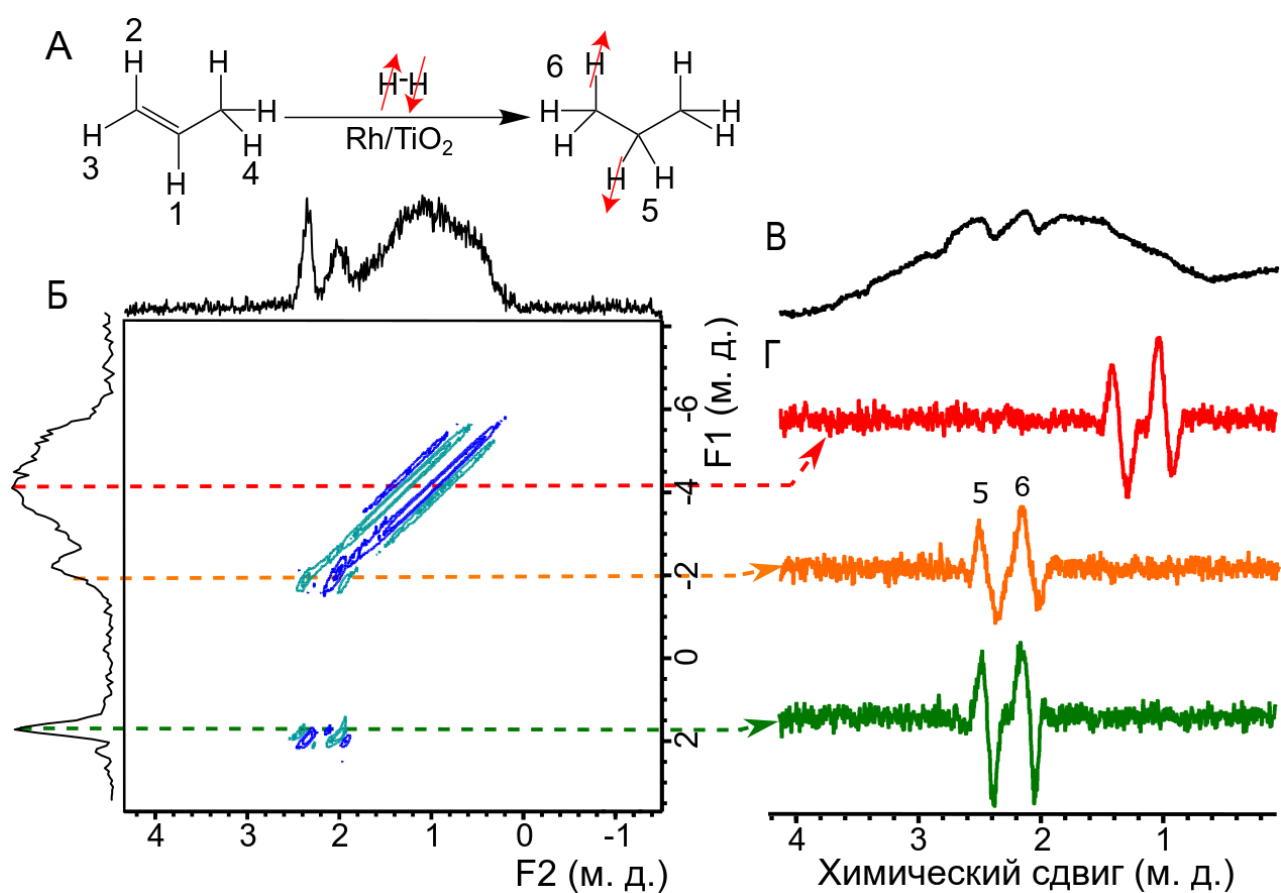


Рисунок 27. А – Схема реакции гетерогенного каталитического гидрирования пропена с использованием $p\text{-H}_2$. Б – 2М спектр ЯМР гиперполяризованного пропана, полученный с использованием импульсной последовательности COSY (положительная часть сигнала соответствует темно-синему цвету, отрицательная – светло-синему). В – спектр ЯМР, полученный после остановки потока смеси пропена и $p\text{-H}_2$ в неоднородном магнитном поле. Г – одномерные срезы 2М спектра ЯМР в максимуме сигналов пропана.

3.2.3. Обсуждение результатов

Гомогенное гидрирование

В эксперименте по гомогенному гидрированию искажение магнитного поля, вызванное присутствием стеклянных шариков, приводит к значительному уширению сигнала в спектре, что делает идентификацию сигналов от разных групп пропена и пропана невозможной (Рисунок 25В, розовый спектр). В то же время в 2М спектре ЯМР, полученном при тех же условиях, сигналы пропена и пропана хорошо разделены (Рисунок 25Б), и в одномерных срезах 2М спектра сигналы остаются достаточно узкими для надёжного отнесения к различным группам, несмотря на сильно неоднородное магнитное поле (Рисунок 25Г). Наблюдающийся t_1 -шум [224] в 2М спектре ЯМР (Рисунок 25Б, серые вертикальные полосы), вероятно, связан с остаточным движением жидкости после остановки барботирования и смещением стеклянных шариков внутри ампулы.

Также в данном эксперименте в той части 2М спектра ЯМР, где ожидалось увидеть сигналы пропана, наблюдаются три группы сигналов (Рисунок 25, сигналы отмеченные символами «*», « \circ » и « \square »), тогда как в моделировании присутствуют лишь два сигнала (Рисунок 24Б). Можно предположить, что наиболее интенсивные сигналы (Рисунок 25, сигналы 5° и 6°) соответствуют наиболее вероятному состоянию гиперполяризованного пропана, в котором коррелированными являются один протон из CH_2 -группы и один протон из CH_3 -группы, присоединившиеся из одной молекулы $n\text{-H}_2$. Тогда наличие дополнительных сигналов (5^* , 5^\square и 6^* , 6^\square) указывает на корреляции других пар протонов, которые не могут быть выявлены с помощью стандартного одномерного одноимпульсного эксперимента ЯМР. Относительно основных эти сигналы смещены на 0,4 м. д. вдоль оси F1 вверх (Рисунок 25, сигналы отмеченные символом «*») и вниз (Рисунок 25, сигналы отмеченные символом « \square »). Данная величина соответствует разности химических сдвигов между CH_2 - и CH_3 -группами пропана. Как было описано ранее, при использовании импульсной последовательности COSY для визуализации DQC сигналы появляются вдоль оси

F1 на частотах, равных сумме частот протонов, коррелированных в ходе эволюции спиновой системы в период t_1 . Таким образом, если основная группа сигналов располагается на частоте $\omega_{CH_2} + \omega_{CH_3}$, то верхняя группа дополнительных сигналов (5* и 6*) наблюдается на частоте $2\omega_{CH_3}$, а нижняя (5[□] и 6[□]) – на частоте $2\omega_{CH_2}$. При этом сигнал 5*, расположенный на частоте $(2\omega_{CH_3}, \omega_{CH_2})$, более интенсивный, чем сигнал 6* $(2\omega_{CH_3}, \omega_{CH_3})$. Это может быть связано с тем, что в процессе регистрации сигнала корреляция преимущественно перераспределяется между протонами CH₂- и CH₃-групп, и лишь малая их часть сохраняется между протонами, принадлежащими одной группе. Хотя такие протоны изначально являются химически эквивалентными и не проявляются в виде отдельных сигналов в одномерном спектре ЯМР, в 2М спектре ЯМР, полученном с помощью импульсной последовательности COSY, они наблюдаются как отдельный сигнал. Данный сигнал имеет фазу, отличную от фазы основных сигналов. В одномерных срезах это приводит к появлению характерной формы линии типа «эмиссия-абсорбция-эмиссия». Так, если выполнить моделирование 2М спектра ЯМР для спиновой системы A₂X с учетом смешанного начального состояния $2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z} + 2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{3z}$ в неоднородном магнитном поле (Рисунок 28А), основные сигналы, отмеченные «○», будут соответствовать DQC, возникающей из начального состояния $2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{3z}$, где ядра А и Х коррелированы. Сигналы отмеченные «*», соответствуют корреляции двух идентичных ядер А и возникают из начального состояния $2\hat{I}_{1z}\hat{I}_{2z}$. Этот сигнал смещен относительно основного сигнала вверх вдоль оси F1 на 0,4 м. д., как и в 2М спектре, полученном в эксперименте по гомогенному гидрированию. При этом форма линии одномерного среза 2М спектра ЯМР (Рисунок 28Б) соответствует форме линии, наблюдаемой в эксперименте.

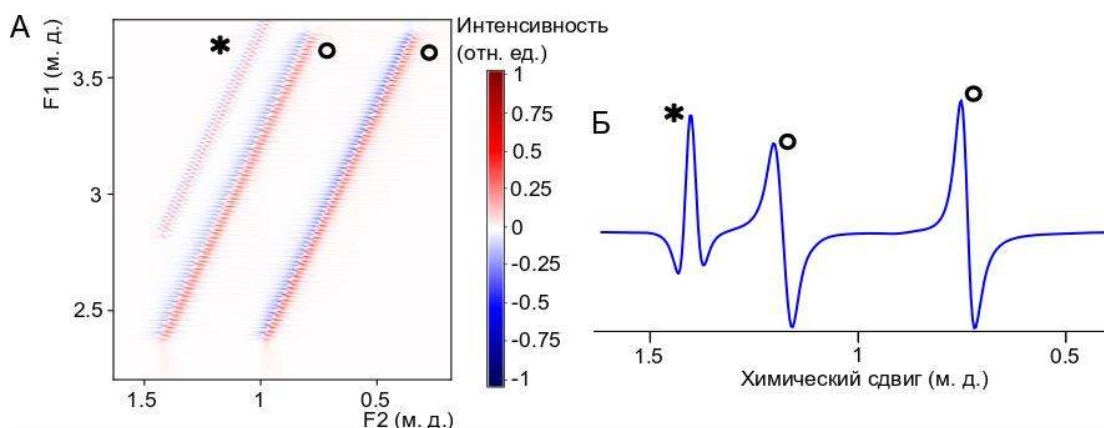


Рисунок 28. А – Смоделированный 2М спектр ЯМР для смешанного начального состояния системы спинов A_2X . Б – Одномерный срез смоделированного двумерного спектра ЯМР. Параметры моделирования: $\omega_1 = 0,95$ м. д., $\omega_2 = 0,95$ м. д., $\omega_3 = 1,39$ м. д., $J_{13} = J_{23} = 7,4$ Гц, диапазон изменения добавочного слагаемого, отвечающего за неоднородность магнитного поля, - от 0 до 256 Гц (шаг изменения 2 Гц), резонансная частота 400 МГц.

Аналогичная ситуация наблюдается и для сигнала 6^\square (Рисунок 25), расположенного на частоте $(2\omega_{CH_2}, \omega_{CH_3})$, для которого парный сигнал 5^\square на частоте $(2\omega_{CH_2}, \omega_{CH_2})$, почти не наблюдается.

В данном эксперименте также наблюдается гиперполяризация реагента (пропена), что обычно объясняется парным обменом между двумя протонами пропена и молекулой $p\text{-H}_2$ [225,226]. Кроме того, в 2М спектре ЯМР наблюдаются две пары сигналов пропена, отстоящие друг от друга на 0,8 м. д. вдоль оси F1. Аналогично случаю пропана, можно предположить, что наблюдаются корреляции как между протонами, принадлежащими разным группам (Рисунок 25, сигналы, отмеченные символом «#»), так и между протонами одной и той же группы (Рисунок 25, сигналы, отмеченные символом «●»).

Таким образом, можно предположить, что в данном эксперименте коррелированными оказываются не только протоны, связанные с различными атомами углерода винильного фрагмента пропена, но и протоны, принадлежащие одному и тому же атому углерода (CH_2). Природа данных сигналов требует дальнейшего изучения. Тем не менее, можно предположить, что появление данных сигналов может быть связано как с протонным обменом при координации пропена к иридиевому катализатору [225,227–229], так и с кросс-коррелированной релаксацией, обусловленной диполь-дипольными

взаимодействиями и анизотропией химического сдвига, возникающей при образовании комплекса субстрата и $p\text{-H}_2$ с катализатором [230].

Гетерогенное гидрирование в жидкой фазе

В экспериментах по гетерогенному гидрированию после остановки барботирования в чувствительной области датчика ЯМР сохраняется значительное количество пузырьков газа. Вследствие сферической формы пузырьков магнитное поле внутри них, вероятно, более однородно по сравнению с окружающей жидкостью, что может приводить к формированию относительно узких сигналов ЯМР от газа, как показано на Рисунок 26В. Однако эмиссионно-абсорбционная форма сигнала гиперполяризованного пропана в одномерном спектре ЯМР не наблюдается, что, вероятно, обусловлено быстрой релаксацией поляризации газа, находящегося в пузырьках. Кроме того, анализ 2М спектра ЯМР показывает, что сигналы DQC гиперполяризованного пропана существенно растянуты, что указывает на наличие значительной неоднородности магнитного поля. Это приводит к сильному уширению сигналов ЯМР растворенного гиперполяризованного пропана, вследствие чего они не наблюдаются в одномерном спектре ЯМР. В то же время одномерные срезы 2М спектра ЯМР (Рисунок 26Г) демонстрируют высокоразрешенный эмиссионно-абсорбционный профиль.

Аналогично случаю с гомогенным гидрированием можно предположить, что наиболее интенсивные сигналы (Рисунок 26В, сигналы, отмеченные символом « \circ ») соответствуют наиболее вероятной корреляции протонов в молекуле пропана, при которой один протон CH_3 -группы коррелирован с одним протоном CH_2 -группы. Вблизи основных сигналов также наблюдается две дополнительные пары сигналов (Рисунок 26Г, сигналы, отмеченные символом «*» и « \square »). Как и в предыдущем эксперименте, данные сигналы смещены относительно основных на величину, равную разности химических сдвигов между CH_2 - и CH_3 -группами. Следовательно, эти сигналы могут быть связаны либо с корреляцией протонов, локализованных при одном и том же атоме

углерода, либо с не успевшим отрелаксировать гиперполяризованным пропаном в пузырьках, химический сдвиг которого отличается от химического сдвига растворенного пропана. Однако низкая интенсивность данных сигналов не позволяет однозначно установить их происхождение.

Сигналы, расположенные на 4 м. д. вдоль оси F1 (Рисунок 26, отмеченные символом «●»), и центр основной группы сигналов симметрично расположены относительно несущей частоты (частоты передатчика, 0 м. д.). Такая симметрия указывает на то, что сигналы на 4 м. д., по-видимому, являются отраженными и обусловлены внутренней симметрией двумерных данных ЯМР, возникающей вследствие особенностей преобразования Фурье.

Гетерогенное гидрирование в газовой фазе

В случае гетерогенного гидрирования в газовой фазе наиболее вытянутые сигналы (Рисунок 27Б, красная пунктирная линия проходит через центр этих сигналов), вероятно, связаны с корреляцией протонов CH_2 - и CH_3 -групп. Как и в случае гетерогенного гидрирования в жидкой фазе, вдоль оси F1 наблюдаются отраженные сигналы на 2 м. д. Отсутствие дополнительных сигналов в данном случае, скорее всего, обусловлено недостаточной чувствительностью метода, либо особенностями спиновой динамики в газовой фазе. Следует отметить, что успешная реализация многоквантового двумерного эксперимента ЯМР в газе представляет собой нетривиальный результат с учетом существенно более высоких коэффициентов диффузии по сравнению с жидкой фазой.

Таким образом, сочетание импульсной последовательности COSY с методом ИППЯ является эффективным подходом для получения высокоразрешённых спектров ЯМР реакции гетерогенного каталитического гидрирования, как в жидкости, так и в газе в присутствии гранулированного катализатора, приводящего к существенной неоднородности магнитного поля. Дальнейшие исследования в этой области могут быть направлены на выяснение природы дополнительных сигналов, наблюдаемых в двумерных спектрах ЯМР в жидкости, а также на расширение области применения метода к другим

каталитическим системам и реакциям. Кроме того, сокращение времени проведения эксперимента может быть достигнуто за счет использования импульсных градиентов магнитного поля для селекции порядка когерентности вместо фазового циклирования, а также за счет интегрирования сигналов в спектре вдоль наклонных линий 2M спектра ЯМР.

3.3. Реакторы, совместимые с МР исследованиями

В данном разделе рассматриваются подходы к созданию ЯМР-совместимых проточных реакторов, обеспечивающих сохранение однородности магнитного поля и достаточного спектрального разрешения для проведения *operando* исследований гетерогенных каталитических процессов. Представлены две геометрии носителей катализатора — стеклянные трубчатые реакторы с нанесённым каталитическим слоем и засыпка из полых сфер из Al_2O_3 . Была выполнена их оценка с точки зрения влияния на спектральное разрешение спектров ЯМР и качество изображений в МРТ. Особое внимание уделено возможности пространственно-разрешённой спектроскопии и селективной по химическому сдвигу МРТ реагентов и продуктов в газовой фазе, а также применению метода ИППЯ для повышения чувствительности при изучении реакций гидрирования в проточных условиях.

3.3.1. Разработка и применение стеклянных трубчатых реакторов с нанесёнными катализаторами для исследования гетерогенного гидрирования методами ЯМР

Ранее в работе [177] был описан подход к получению стеклянных трубчатых реакторов с каталитическим покрытием Rh/TiO_2 , где было показано, что такие реакторы, расположенные параллельно полю B_0 , практически не искажают однородность магнитного поля. Это позволило провести визуализацию пространственного распределения реагентов и продуктов реакции гетерогенного гидрирования пропена методом МРТ. В данной работе был расширен набор катализаторов, нанесенных на стеклянные трубки. В качестве каталитически активных частиц были выбраны Pt, Pd, Rh, Ir, нанесённые на CeO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 ,

TiO₂. На Рисунок 29 представлены фотографии реакторов, на которых можно видеть тёмный слой восстановленного катализатора.

Также была проведена пространственно-разрешенная спектроскопия с целью изучения катализаторов селективного гидрирования 1,3-бутадиена (Рисунок 30А).



Рисунок 29. Фотографии реакторов с каталитическими покрытиями (16 составов) после гетерогенного каталитического гидрирования 1,3-бутадиена.

Спектроскопия ЯМР

В результате проведённых экспериментов было установлено, что наибольшая интенсивность поляризованных сигналов продуктов реакции наблюдалась для катализаторов, содержащих Rh и Ir в качестве активных компонентов (Рисунок 30Б, В). Значения ОСШ для всех катализаторов приведены в Таблица 2.

Таблица 2. ОСШ для различных катализаторов, нанесенных на стеклянные полые трубки. Значения ОСШ рассчитывались для сигналов с максимальной интенсивностью в спектре.

Активный компонент	Носитель			
	CeO ₂	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃
Ir	186	220	128	103
Rh	302	180	115	94
Pd	86	26	290	122
Pt	8	30	5	26

При этом иридиевые катализаторы не показали селективности к продуктам реакции (Рисунок 30Б). Палладиевые катализаторы проявили максимальную селективность по сравнению с остальными (Рисунок 30Г). Для Pd/TiO₂ и Pd/Al₂O₃ поляризация не наблюдалась ни для одного из продуктов реакции даже при высокой скорости потока газа. При использовании катализаторов Pd/CeO₂ и Pd/SiO₂ селективно образуются только продукты неполного гидрирования: 1-бутен и 2-бутен. Важно отметить, что при этом 1-бутен гиперполяризован, а 2-бутен не поляризован. Для наблюдения эффекта ИППЯ требуется нарушение симметрии атомов водорода в продукте, поэтому отсутствие гиперполяризации 2-бутена указывает на то, что он не образуется в результате изомеризации 1-бутена, иначе он также должен был быть поляризован. Данный результат означает, что 1-бутен и 2-бутен либо образуются на разных активных палладиевых центрах катализаторов Pd/CeO₂ и Pd/SiO₂, либо образование этих продуктов происходит по разным механизмам реакции. Кроме того, можно было бы предположить, что процессы релаксации поляризованных продуктов приводят к быстрому затуханию гиперполяризации во время процесса изомеризации 1-бутена в 2-бутен. Однако для катализаторов с активными компонентами Rh, Ir и Pt отчётливо наблюдается сигнал гиперполяризованного 2-бутена (Рисунок 30Б, В, Д). Это подтверждает, что релаксация гиперполяризованного 1-бутена не оказывает существенного влияния при протекании процесса изомеризации.

Платиновые катализаторы показали наименьшую активность и также невысокую селективность (Рисунок 30Д).

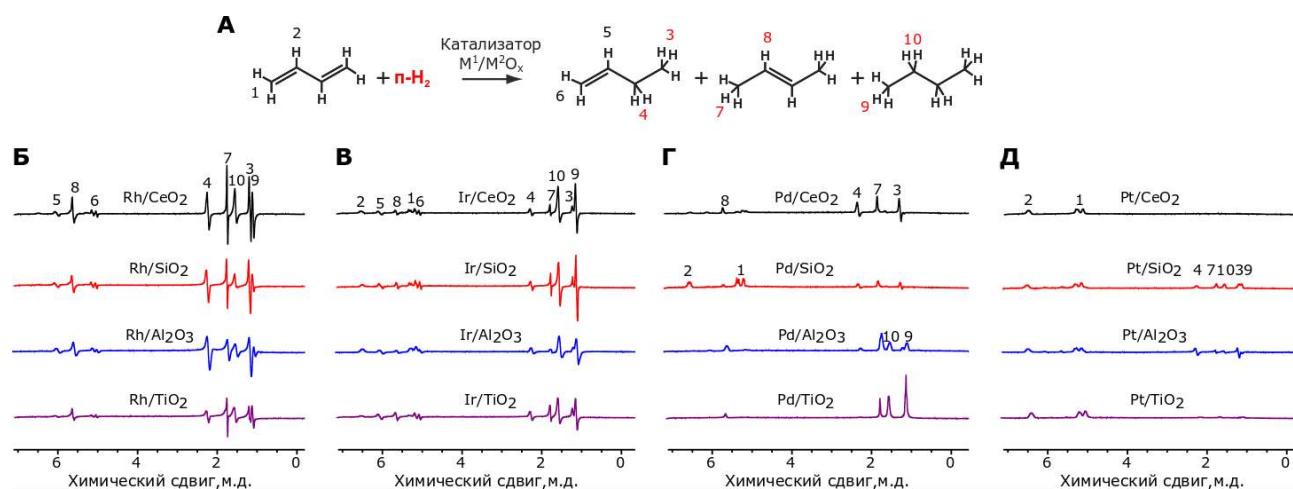


Рисунок 30. А – схема реакции гидрирования 1,3-бутадиена параводородом с использованием гетерогенного катализатора $\text{M}^1/\text{M}^2\text{O}_x$ (M^1 – Rh, Ir, Pd, Pt; M^2O_x – CeO₂, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂). Спектры ЯМР ^1H продуктов реакции гетерогенного гидрирования 1,3-бутадиена параводородом с использованием родиевых (Б), иридиевых (В), палладиевых (Г) и платиновых (Д) катализаторов.

Для гидрирования пропина (Рисунок 31А) были выбраны катализаторы, которые показали наибольшую активность при гидрировании 1,3-бутадиена. Однако катализаторы на основе Ir в данном случае оказались неактивны, и только небольшая активность наблюдается в случае Ir/TiO₂ (Рисунок 31В). Для палладиевых и родиевых катализаторов в данном случае поляризация наблюдается на пропене (Рисунок 31Б, Г), но селективности по продуктам реакции не было, поэтому данные катализаторы оказались неселективными при гидрировании пропина.

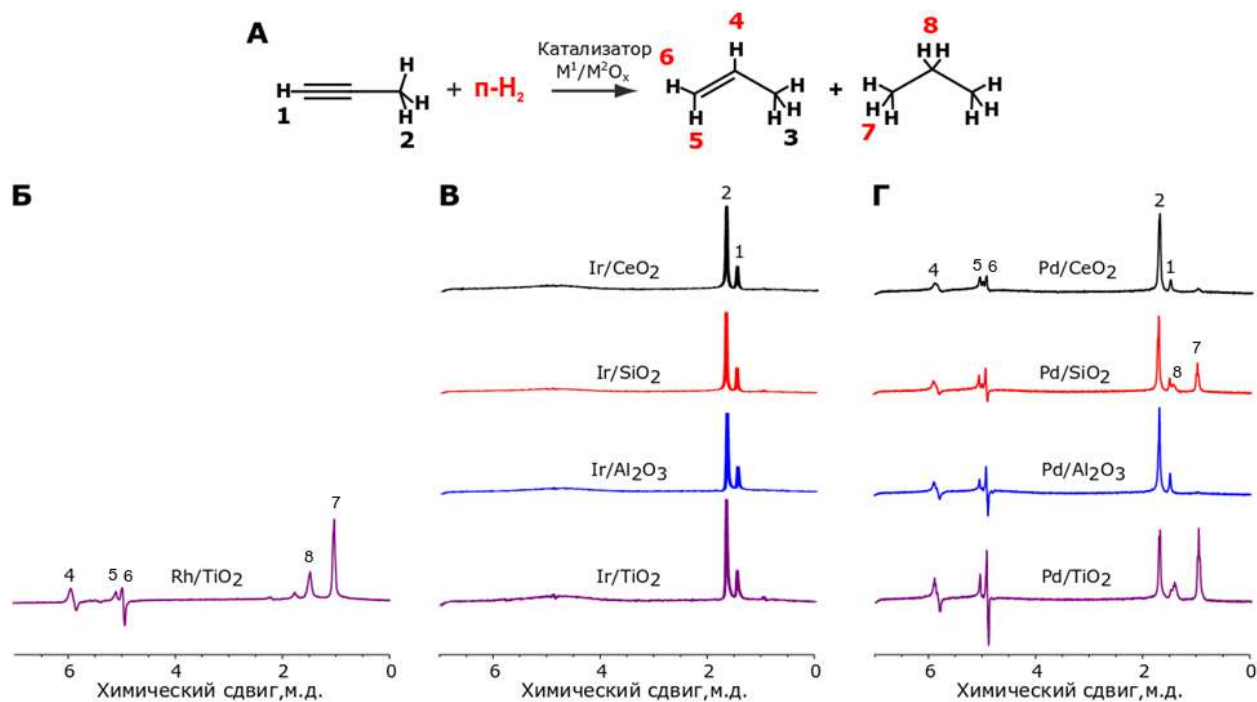


Рисунок 31. А – схема реакции гидрирования пропина параводородом с использованием гетерогенного катализатора M^1/M^2O_x (M^1 – Rh, Ir, Pd; M^2O_x – CeO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2) Спектры ЯМР 1H продуктов реакции гетерогенного гидрирования пропина параводородом с использованием родиевых (Б), иридиевых (В) и палладиевых (Г) катализаторов.

Пространственно-разрешенная спектроскопия ЯМР

Затем были получены пространственно-разрешенные спектры ЯМР 1H в ходе гидрирования 1,3-бутадиена параводородом с помощью импульсной последовательности спинового эха с двумя выбранными катализаторами Ir/ SiO_2 и Rh/ CeO_2 . Выбор этих двух катализаторов был обусловлен самой высокой интенсивностью сигнала и высоким уровнем поляризации продуктов гидрирования 1,3-бутадиена. Так же, как и в предыдущих экспериментах, реактор помещался в ампулу ЯМР, в которую через капилляр подавалась смесь параводорода и бутадиена. Затем по слоям регистрировались спектры ЯМР, которые были преобразованы в изображение (псевдо-2М спектр ЯМР).

В результате гидрирования 1,3-бутадиена параводородом с использованием катализатора Ir/ SiO_2 продукты реакции были распределены по всей длине реактора, что указывает на высокие скорости реакции (Рисунок 32А). При этом интенсивности поляризованных сигналов 1-бутена и 2-бутена постепенно увеличиваются вдоль реактора, тогда как интенсивность поляризованного сигнала

бутана возрастает значительно быстрее и достигает максимума в области $x \approx 1 - 1,5$ см (Рисунок 32Д). Такое различие в пространственных профилях сигналов указывает на то, что образование бутана происходит преимущественно в результате последовательного гидрирования через промежуточно образующиеся бутены, а не в результате прямого гидрирования 1,3-бутадиена (Рисунок 32В, Г, Д).

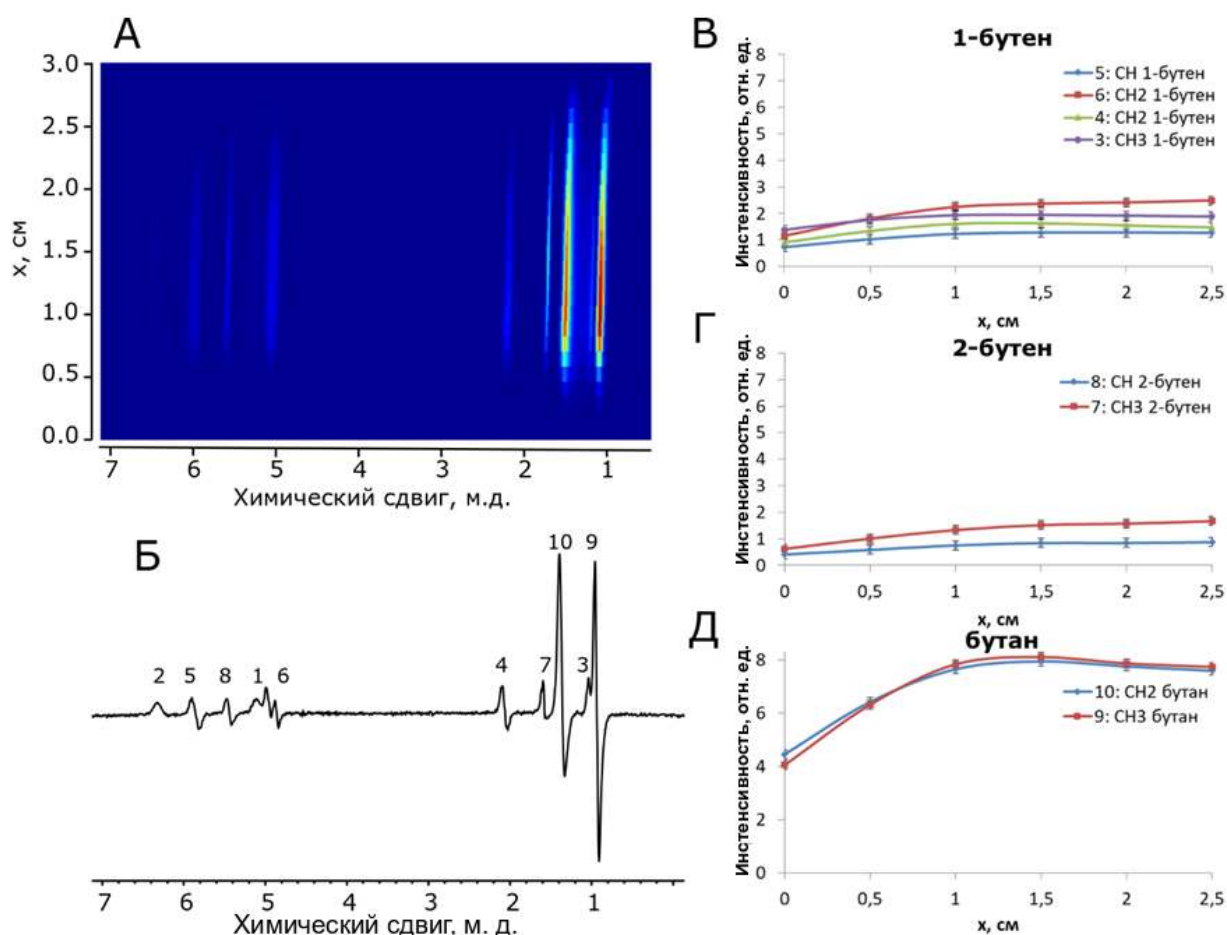


Рисунок 32. Псевдо-2М спектр ЯМР ^1H реакции гидрирования 1,3-бутадиена параводородом (соотношение 1,3-бутадиен: $\text{p-H}_2 = 1:4$, скорость потока газовой смеси составляла 5,1 мл/с, 130 °С) с использованием катализатора Ir/SiO₂. А – распределение интенсивностей сигналов ЯМР реагентов и продуктов вдоль оси работающего реактора; Б – спектр, полученный в условиях PASADENA; В, Г, Д – графики распределения интенсивности поляризованных продуктов реакции по длине реактора.

Аналогичный эксперимент также проводился с использованием катализатора Rh/CeO₂ (Рисунок 33). Отсутствие сигнала 1,3-бутадиена указывает на высокую скорость реакции гидрирования. Следует отметить, что, интенсивность поляризованного сигнала 1-бутена уменьшается вдоль реактора быстрее, чем сигнал 2-бутена (Рисунок 33В, Г). Это может быть связано с более

быстрым догидрированием 1-бутена до бутана, однако на наблюдаемую интенсивность сигналов также могут влиять релаксационные процессы и различия в эффективности гиперполяризации.

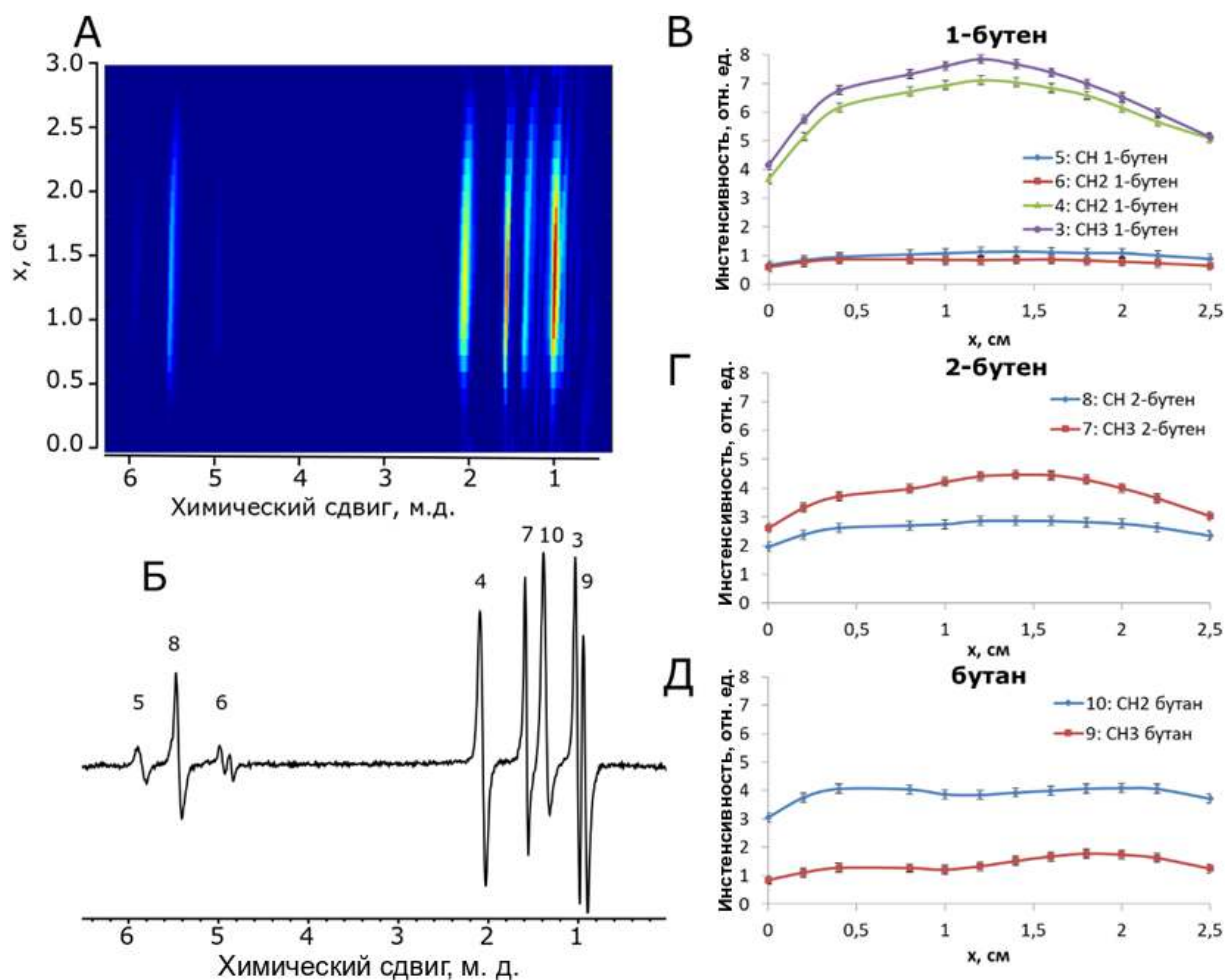


Рисунок 33. Псевдо-2М спектр ЯМР ^1H реакции гидрирования 1,3-бутадиена параводородом (соотношение 1,3-бутадиен: $\text{p-H}_2 = 1:4$, скорость потока газовой смеси составляла 5,1 мл/с, 130°C) с использованием катализатора Rh/CeO_2 . А – распределение интенсивностей сигналов ЯМР реагентов и продуктов вдоль оси работающего реактора; Б – спектр, полученный в условиях PASADENA; В, Г, Д – графики распределения интенсивности поляризованных продуктов реакции по длине реактора.

Также было проведено гидрирование с использованием n-H_2 . Чувствительности метода оказалось достаточно для наблюдения распределения концентрации реагентов и продуктов гидрирования 1,3-бутадиена даже без использования эффекта ИППЯ. В этих экспериментах (Рисунок 34, Рисунок 35) были воспроизведены те же тенденции, что и при гидрировании с использованием p-H_2 . В случае Ir/SiO_2 интенсивность сигналов 1,3-бутадиена уменьшается в нижней части ампулы (Рисунок 34В), и далее по всей длине реактора

наблюдаются продукты – бутены и бутан (Рисунок 34Г, Д). В случае Rh/CeO₂ прослеживается уменьшение интенсивности сигнала 1,3-бутадиена вдоль оси реактора (Рисунок 35В), в то время как интенсивности сигналов 2-бутена и бутана увеличиваются и выходят на постоянное значение при $x = 1,5$ см (Рисунок 35Г, Д).

Сопоставление результатов, полученных с использованием $p\text{-H}_2$ и $n\text{-H}_2$ (Рисунок 32 и 34, а также 33 и 35), позволяет выявить различия в характере изменения интенсивностей сигналов вдоль реактора. В случае гиперполяризации интенсивность сигнала бутана сначала резко возрастает и уже после ~ 1 см выходит на плато (Рисунок 32Д). В то же время при использовании $n\text{-H}_2$ основной рост равновесного сигнала наблюдается после ~ 1 см (Рисунок 34Д). Такое различие, вероятно, связано с релаксационными процессами, которые уравнивают рост интенсивности гиперполяризованного сигнала за счет образования продукта.

Аналогичная тенденция наблюдается и для катализатора Rh/CeO₂. Для гиперполяризованного сигнала 2-бутена характерно достижение стационарной интенсивности с последующим спадом после $\sim 1,5$ см (Рисунок 33Г), тогда как в случае равновесного сигнала интенсивность продолжает расти вплоть до ~ 2 см. Это также может быть обусловлено релаксацией гиперполяризованного газа, образованного в областях выше по течению потока газовой смеси.

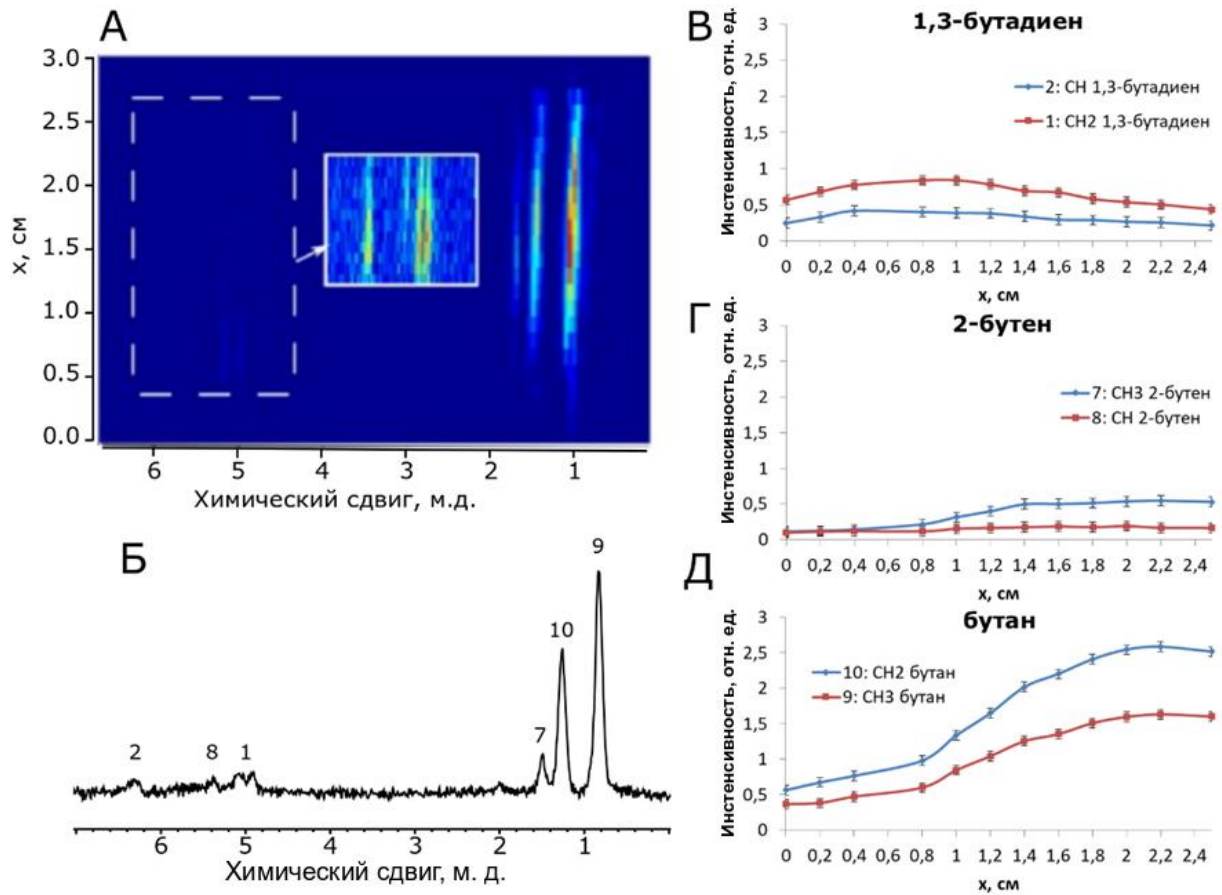


Рисунок 34. Псевдо-2М спектр ЯМР ^1H реакции гидрирования 1,3-бутадиена с использованием $n\text{-H}_2$ (соотношение 1,3-бутадиен: $n\text{-H}_2 = 1:4$, скорость потока газовой смеси составляла 5,1 мл/с, 130°C) с использованием катализатора Ir/SiO_2 . А – распределение интенсивностей сигналов ЯМР реагентов и продуктов вдоль оси работающего реактора; Б – спектр, полученный в условиях PASADENA; В, Г, Д – графики распределения продуктов реакции по длине реактора.

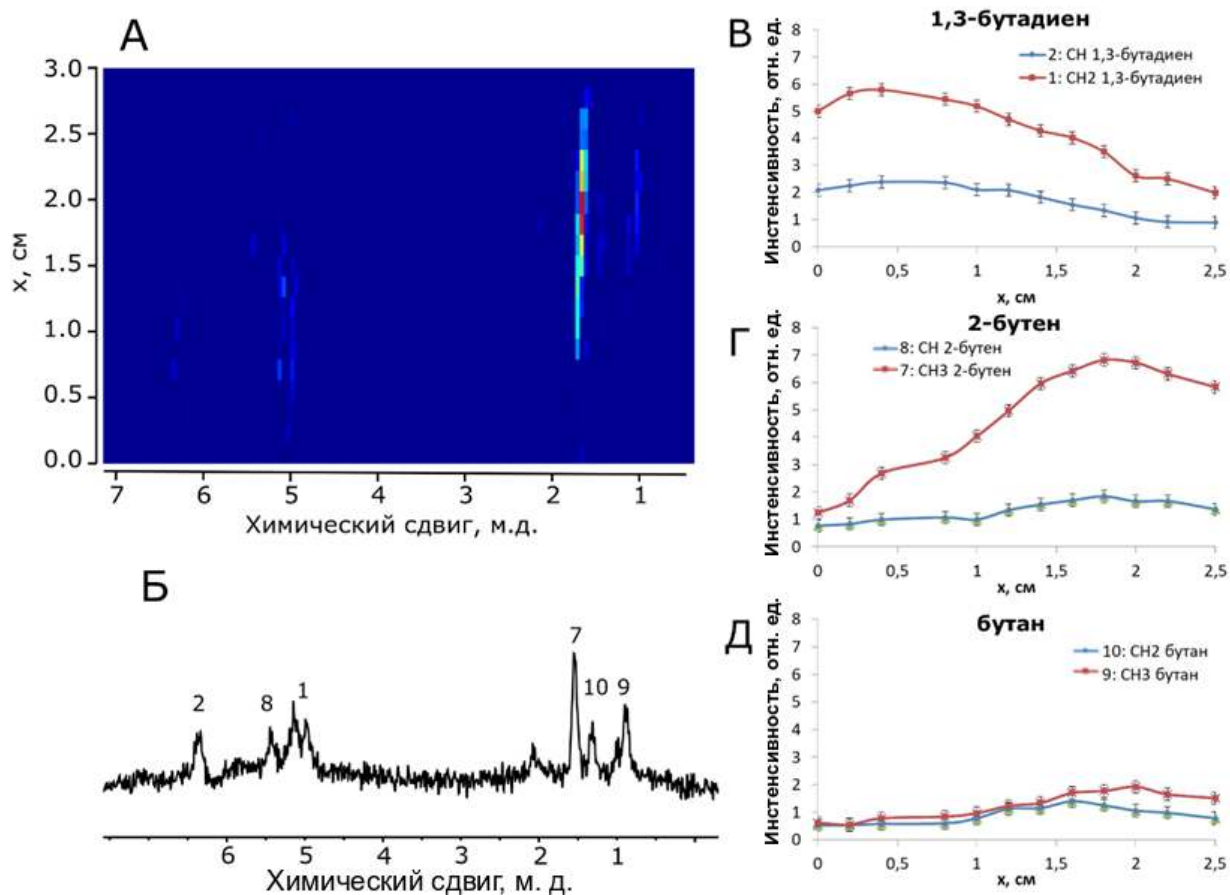


Рисунок 35. Псевдо-2М спектр ЯМР ^1H реакции гидрирования 1,3-бутадиена с использованием n-H_2 (соотношение 1,3-бутадиен: $\text{n-H}_2 = 1:4$, скорость потока газовой смеси составляла 5,1 мл/с, 130°C) с использованием катализатора Rh/CeO_2 . А – распределение интенсивностей сигналов ЯМР реагентов и продуктов вдоль оси работающего реактора; Б – спектр, полученный в условиях PASADENA; В, Г, Д – графики распределения продуктов реакции по длине реактора.

Далее в контрольном эксперименте в систему была добавлена тефлоновая вставка (Рисунок 11В). На рисунках Рисунок 36 и Рисунок 37 в области тефлоновой вставки наблюдается сигнал только от 1,3-бутадиена и нет образования продуктов реакции. А в области катализатора (Ir/SiO_2 или Rh/CeO_2) 1,3-бутадиен расходуется вдоль оси реактора с образованием продуктов (Рисунок 36А, Рисунок 37А). Этот эксперимент подтвердил, что постоянный поток газа не позволяет продуктам реакции диффундировать вниз ампулы. Следует отметить, что разница в химическом сдвиге 1,3-бутадиена между областями с тефлоновой вставкой и без нее ($\sim 0,3$ м. д.) обусловлена различиями в локальной величине магнитного поля.

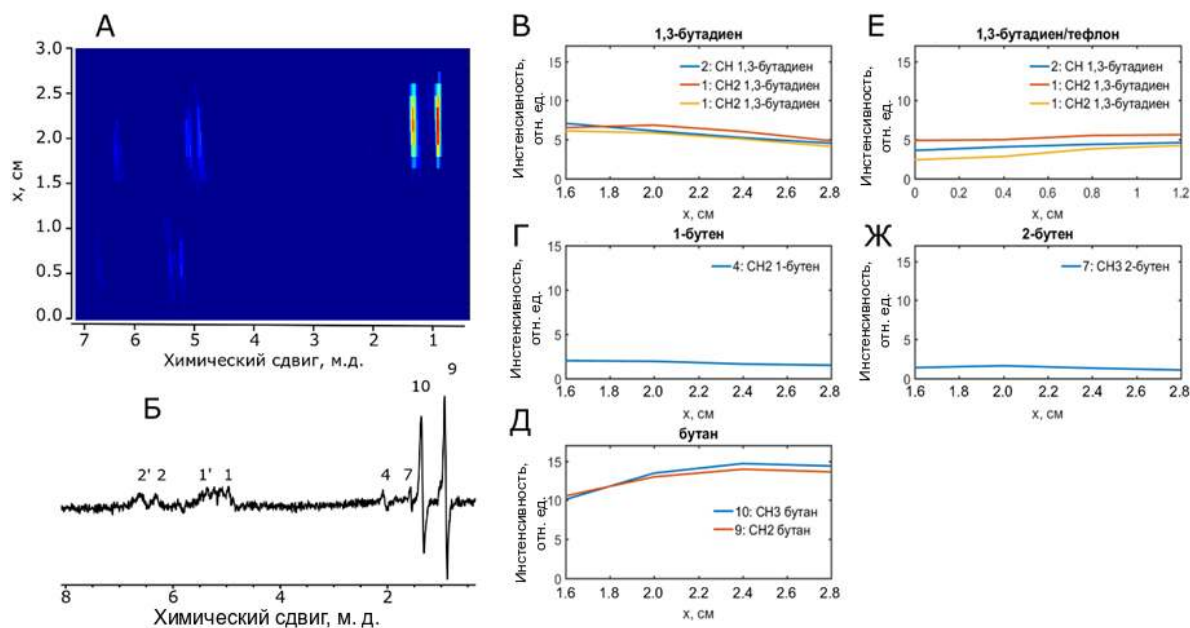


Рисунок 36. Псевдо-2М спектр ЯМР ^1H реакции гидрирования 1,3-бутадиена с использованием n-H_2 (соотношение 1,3-бутадиен: $\text{n-H}_2 = 1:4$, скорость потока газовой смеси составляла 5,1 мл/с, 130°C) с использованием катализатора Ir/SiO_2 и тефлоновой вставки. А – распределение интенсивностей сигналов ЯМР реагентов и продуктов вдоль оси работающего реактора; Б – спектр, полученный в условиях PASADENA; В - Ж – графики распределения реагентов и продуктов реакции вдоль оси реактора.

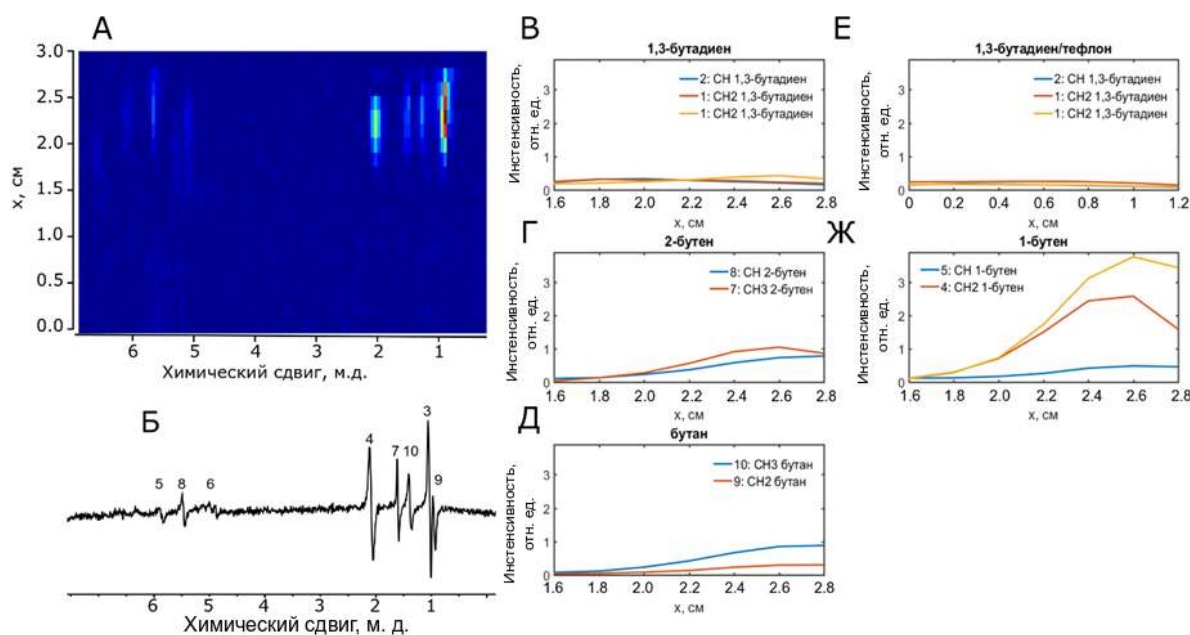


Рисунок 37. Псевдо-2М спектр ЯМР ^1H реакции гидрирования 1,3-бутадиена нормальным водородом (соотношение 1,3-бутадиен: $\text{n-H}_2 = 1:4$, скорость потока газовой смеси составляла 5,1 мл/с, 130°C) с использованием катализатора Rh/CeO_2 и тефлоновой вставки. А – распределение интенсивностей сигналов ЯМР реагентов и продуктов вдоль оси работающего реактора; Б – спектр, полученный в условиях PASADENA; В, Г, Д, Е, Ж – графики распределения интенсивности сигналов реагентов и продуктов реакции по слою реактора.

Таким образом, предложенная геометрия реактора в виде полых стеклянных трубок с катализатором, нанесенным тонким слоем, не только не искажает однородность магнитного поля, но и позволяет выполнять *operando* ЯМР исследования каталитических реакций. В данной части работы были исследованы 16 различных составов катализаторов с использованием наночастиц Pt Pd, Rh и Ir, нанесенных на CeO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 или TiO_2 . Проведённые эксперименты позволили получить дополнительные сведения об особенностях протекания реакции гидрирования 1,3-бутадиена на этих катализаторах. Было показано, что катализаторы, содержащие наночастицы Pd, являются наиболее селективными по отношению к бутенам, в то время как катализаторы, содержащие наночастицы Ir или Rh, демонстрируют самый высокий уровень поляризации продуктов. Особенности протекания реакции анализировались на основе картирования распределения реагентов и продуктов по длине реакторов. Было показано, что 1-бутен частично образуется путем парного присоединения водорода к 1,3-бутадиену на катализаторах Pd/ CeO_2 и Pd/ SiO_2 . Кроме того, было показано, что при гидрировании на катализаторе Rh/ CeO_2 бутан образуется быстрее из 1-бутена, чем из 2-бутена.

3.3.2. Разработка и применение полых сфер из Al_2O_3 в качестве носителей катализатора для исследования гетерогенного гидрирования методами ЯМР

Несмотря на высокую информативность предыдущих экспериментов, использование реактора в виде полых стеклянных трубок не позволяет воспроизвести гидродинамические профили, характерные для промышленных реакторов. В качестве альтернативного носителя катализатора, совместимого с ЯМР, были предложены полые сферы из Al_2O_3 . Предполагалось, что такая геометрия будет минимально нарушать однородность магнитного поля и не приведёт к ухудшению интенсивности сигнала ЯМР и спектрального разрешения.

Полые сферы из оксида алюминия были получены, как описано в разделе 2.1. Внутренний диаметр полученных сфер $\sim 2,8 \pm 0,1$ мм. Толщина стенок

полученных сфер была определена по изображениям оптического микроскопа и составила $0,05 \pm 0,01$ мм (Рисунок 38).

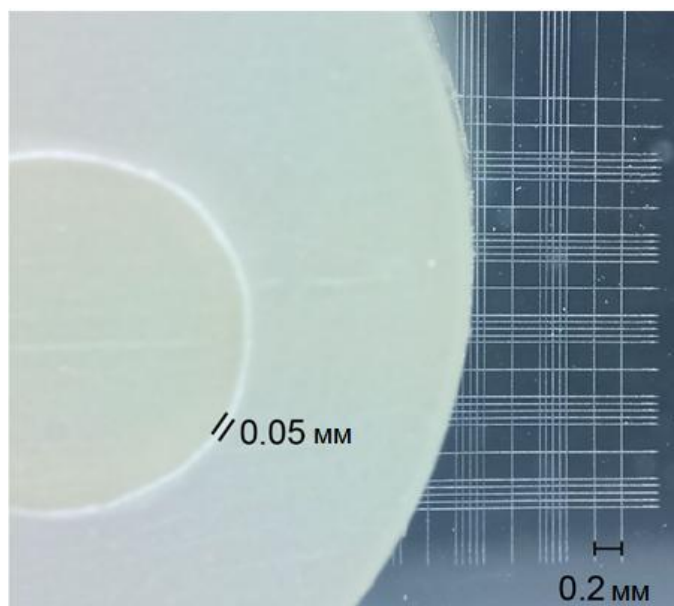


Рисунок 38. Изображение поперечного среза тонкостенной полый сферы из Al_2O_3 , заключенной в эпоксидную смолу, полученное с помощью оптического микроскопа. В качестве эталона использовалась выгравированная лазером сетка стеклянной камеры гемоцитометра (большой квадрат имеет стороны $0,2 \pm 0,002$ мм; меньший — стороны $0,05 \pm 0,004$ мм).

На первом этапе было изучено влияние засыпки, состоящей из полых сфер из Al_2O_3 , на однородность магнитного поля. Для этого были записаны спектры от двух ампул ЯМР диаметром 5 мм, заполненных пропеном (1 атм) и полыми сферами или неполыми гранулами (Рисунок 12А и Б соответственно). Высота слоя засыпки составляла 3 см и соответствовала чувствительной области спектрометра ЯМР. Пропен был выбран в качестве удобной модельной молекулы, содержащей четыре типа протонов с различными химическими сдвигами в диапазоне от 5,83 до 1,69 м. д. Учитывая сложность МР визуализации газообразных веществ в каталитических процессах, данный эксперимент был направлен на оценку возможностей МРТ газовой фазы для различных носителей.

Из спектров ЯМР ^1H , представленных на Рисунок 39А, видно, что однородность магнитного поля в случае полых сфер была значительно выше по сравнению с неполыми гранулами. В частности, полуширина на полувысоте (full width at half maximum, FWHM) сигнала метильной группы пропена составляла 340 Гц для неполых гранул и 25 Гц для полых сфер (для сравнения FWHM

данного сигнала равна 7 Гц, когда ампула ЯМР заполнена только пропенom при тех же экспериментальных условиях). Более чем десятикратное уменьшение ширины линии сигнала подчеркивает преимущество полых сфер с точки зрения сохранения информативности и химической специфичности спектра, что имеет принципиальное значение для *operando* мониторинга реакций. Значительное уширение спектральных линий приводит к перекрыванию сигналов реагентов и продуктов и затрудняет интерпретацию полученных данных. Это может быть особенно критично для методов МРТ с селективной визуализацией по химическому сдвигу, применяемых для пространственного определения реакционных зон. Следует отметить, что интегральная интенсивность сигнала в случае массивных гранул была приблизительно в 7 раз выше за счет большего объема абсорбированного пропена.

Далее были получены МР изображения для тех же ампул ЯМР, заполненных либо полыми, либо неполыми носителями. При использовании полых сфер сигнал пропена распределен равномерно по всем 2М срезам 3М МРТ изображения (Рисунок 39Б, полный набор срезов 3М МРТ приведен в Приложении, Рисунок П3А). Зависимость средней интенсивности сигнала от номера среза (Рисунок П3В) демонстрирует относительно однородное распределение интенсивности сигнала в чувствительной области приемной катушки.

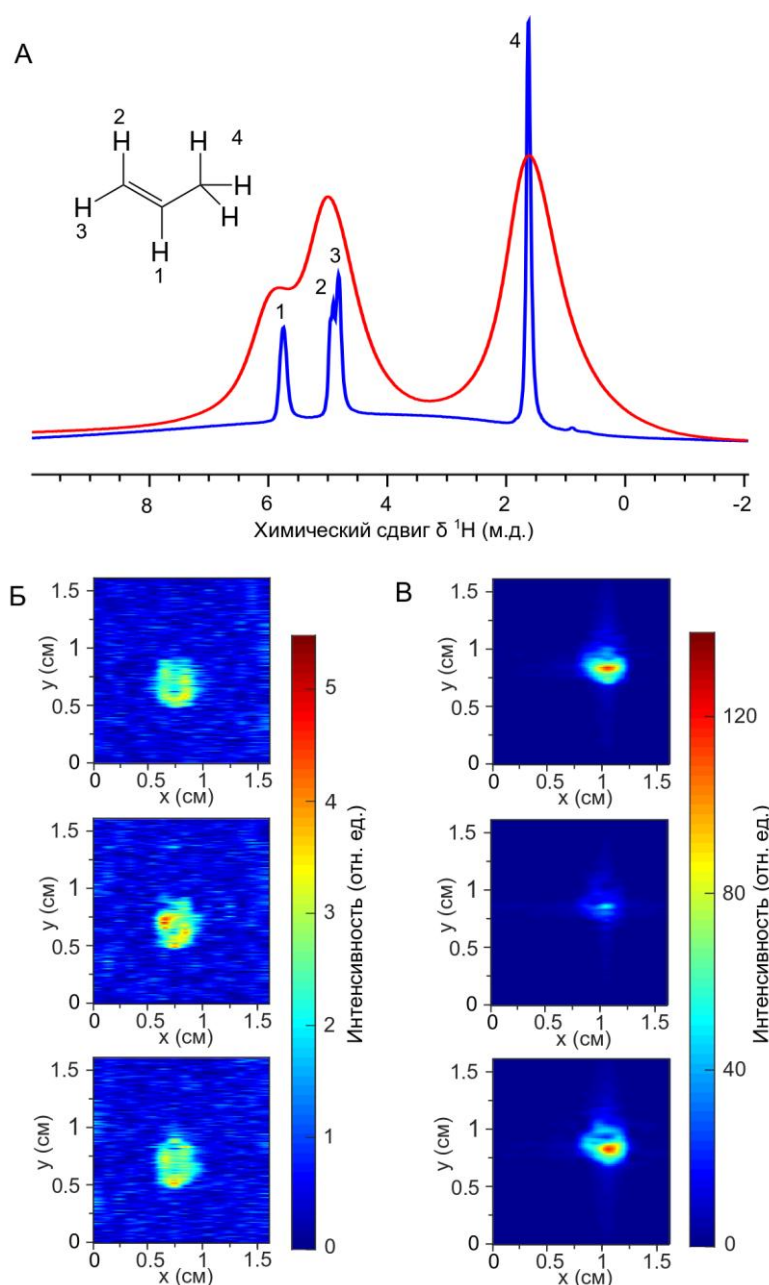


Рисунок 39. А – Спектры ЯМР ^1H , полученные от ампулы ЯМР диаметром 5 мм, заполненной пропенем и полыми сферами (синий спектр) или неполыми гранулами (красный спектр) из Al_2O_3 . Б – Аксиальные срезы 3М набора данных МРТ, полученные от ампулы ЯМР диаметром 5 мм, заполненной полыми сферами из Al_2O_3 и пропенем. В – Аксиальные срезы 3М набора данных МРТ из ампулы ЯМР диаметром 5 мм, заполненной неполыми гранулами и пропенем.

В то же время в случае неполых носителей сигнал определяется в основном вкладом абсорбированного пропена и наблюдается лишь в областях расположения гранул (Рисунок 39В). Визуализация газообразного пропена в пространстве между гранулами оказалась невозможной из-за интенсивного фонового сигнала абсорбированного пропена, а также значительного уширения сигнала ЯМР газовой фазы. Так, при попытке получения спектра только от

свободной от гранул области методом пространственно-селективной спектроскопии ЯМР наблюдается только значительно уширенный сигнал низкой интенсивности от газообразного пропена (Рисунок 40, красный). В то же время в аналогичном эксперименте с полыми сферами в спектре наблюдаются хорошо разрешенные сигналы пропена (Рисунок 40, синий).

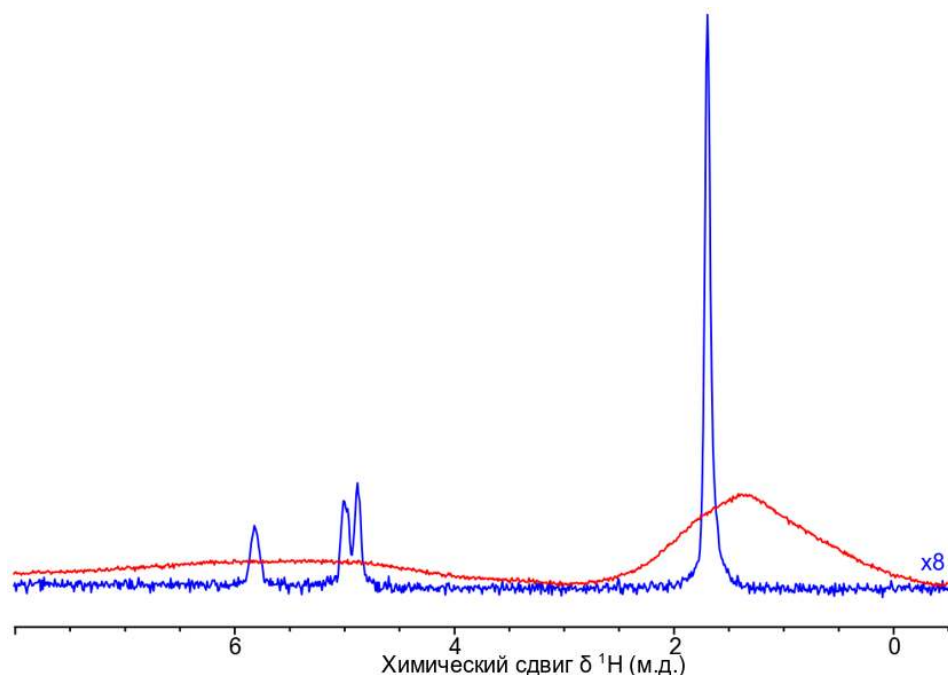


Рисунок 40. Пространственно-селективные спектры ЯМР ^1H , полученные от области между шариками в 5 мм ампуле ЯМР, заполненной пропеном и полыми сферами (синий спектр) или неплыми гранулами (красный спектр). Использовалась импульсная последовательность ISIS (Image-Selected *In vivo* Spectroscopy), размер вокселя составлял $4 \times 4 \times 1$ мм³, количество усреднений — 128 и 1024 для полых сфер и неплых гранул соответственно. Синий спектр для удобства сравнения был умножен на 8.

Для последующего мониторинга динамики каталитических процессов было необходимо оценить возможность идентификации сигналов ЯМР, соответствующих различным веществам, разделенным в пространстве. Для этого на модельной системе была выполнена пространственно-разрешенная спектроскопия ЯМР (вдоль оси Z). С этой целью вдоль оси Z в ампуле ЯМР был создан градиент концентрации бромид тетраэтиламония (TEAB). Аналогично предыдущим экспериментам ампулы ЯМР заполняли либо полыми сферами, либо неплыми гранулами, после чего ампулу до середины чувствительной области заполняли раствором TEAB в D_2O . Остальную половину чувствительной области

заполняли чистым D_2O . Для сокращения времени эксперимента в оба раствора был добавлен релаксационный агент (нитрат меди (II)).

При использовании полых сфер однородность магнитного поля сохранялась, что приводило к формированию высокоразрешенных сигналов ЯМР (Рисунок 41А). Как и ожидалось, сигналы ТЕАВ наблюдаются в нижней части ампулы и постепенно уменьшаются до нуля в центре чувствительной области. Сигнал от остаточных протонов в D_2O (обозначен символом «*» на Рисунок 41) регистрировался вдоль всей оси Z в пределах чувствительной области.

В случае использования неполых гранул сигналы были значительно уширены, имели низкую интенсивность и неравномерное распределение (Рисунок 41Б), что делало невозможным получение достоверных выводов о пространственном распределении ТЕАВ вдоль оси Z.

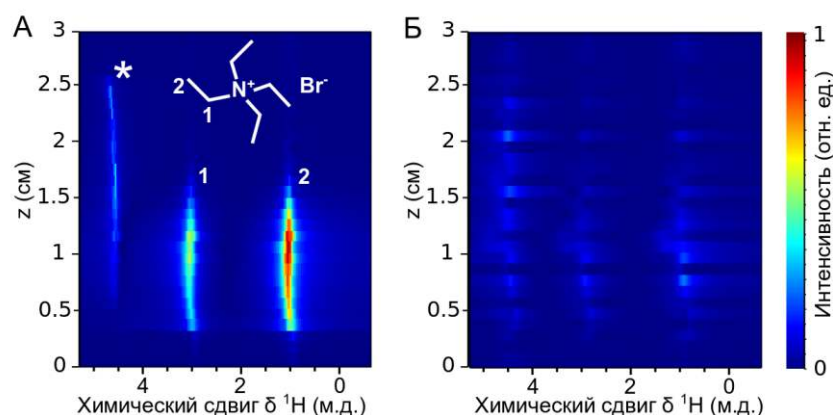


Рисунок 41. Псевдодвумерные пространственно-разрешенные спектры ЯМР 1H , полученные от ампулы ЯМР диаметром 5 мм, заполненной полыми сферами (А) и неполыми гранулами (Б). Нижняя половина ампулы была заполнена раствором ТЕАВ и нитрата меди (II) в D_2O , а верхняя половина содержала только нитрат меди (II) в D_2O . Сигнал от остаточных ядер 1H в D_2O отмечен знаком «*».

Таким образом, результаты исследований методами ЯМР и МРТ показывают, что уширение и низкая интенсивность сигналов, а также присутствие артефактов, обусловленных искажением однородности магнитного поля неполыми гранулами, существенно усложняют проведение *operando* исследований каталитических реакторов методами МР. В то же время использование полых сфер практически не изменяет однородность магнитного поля благодаря малому содержанию твердой фазы и сферической форме полых

гранул. Это делает полые сферы перспективным носителем для исследования каталитических реакторов с применением методов МР.

Следующим шагом был переход к исследованию применимости данных носителей для картирования распределения реагентов и продуктов в газовой фазе в режиме *operando* на модельном реакторе. Подробное описание экспериментальной системы представлено в разделе 2.3.4.

В качестве модельной реакции была выбрана реакция гидрирования пропена (Рисунок 42А). Использование проточного реактора с засыпкой из полых сфер с катализатором Rh/Al₂O₃ (далее для краткости используется обозначение Rh/hollow spheres-Al₂O₃, Rh/hs-Al₂O₃) позволило выполнить как пространственно-разрешенную визуализацию распределения реагентов и продуктов реакции, так и количественный анализ конверсии реагента с помощью спектроскопии ЯМР ¹H.

Гидрирование пропена проводилось с использованием газовой смеси пропен:H₂ в соотношении 1:1 при общей скорости потока 20 см³/мин (если не указано иное). Было установлено, что этой скорости потока достаточно для инициирования саморазогрева катализатора. Изначально запуск реактора осуществлялся вне спектрометра с выключенной системой воздушного охлаждения, что позволяло катализатору разогреться. Затем охлаждение включали, и примерно через 10 минут работы температура реактора стабилизировалась, что указывало на достижение стационарного режима работы. После этого реактор помещали в спектрометр ЯМР. Средняя степень превращения, рассчитанная по спектру ЯМР ¹H, полученному от всего объема реактора, составила 46%. Для мониторинга степени превращения вдоль каталитического слоя были получены спектры ЯМР ¹H с пространственным разрешением вдоль оси Z (вдоль оси реактора). Полученные псевдо-2М спектры ЯМР в процессе гидрирования пропена с использованием н-H₂ представлены на Рисунок 42Б.

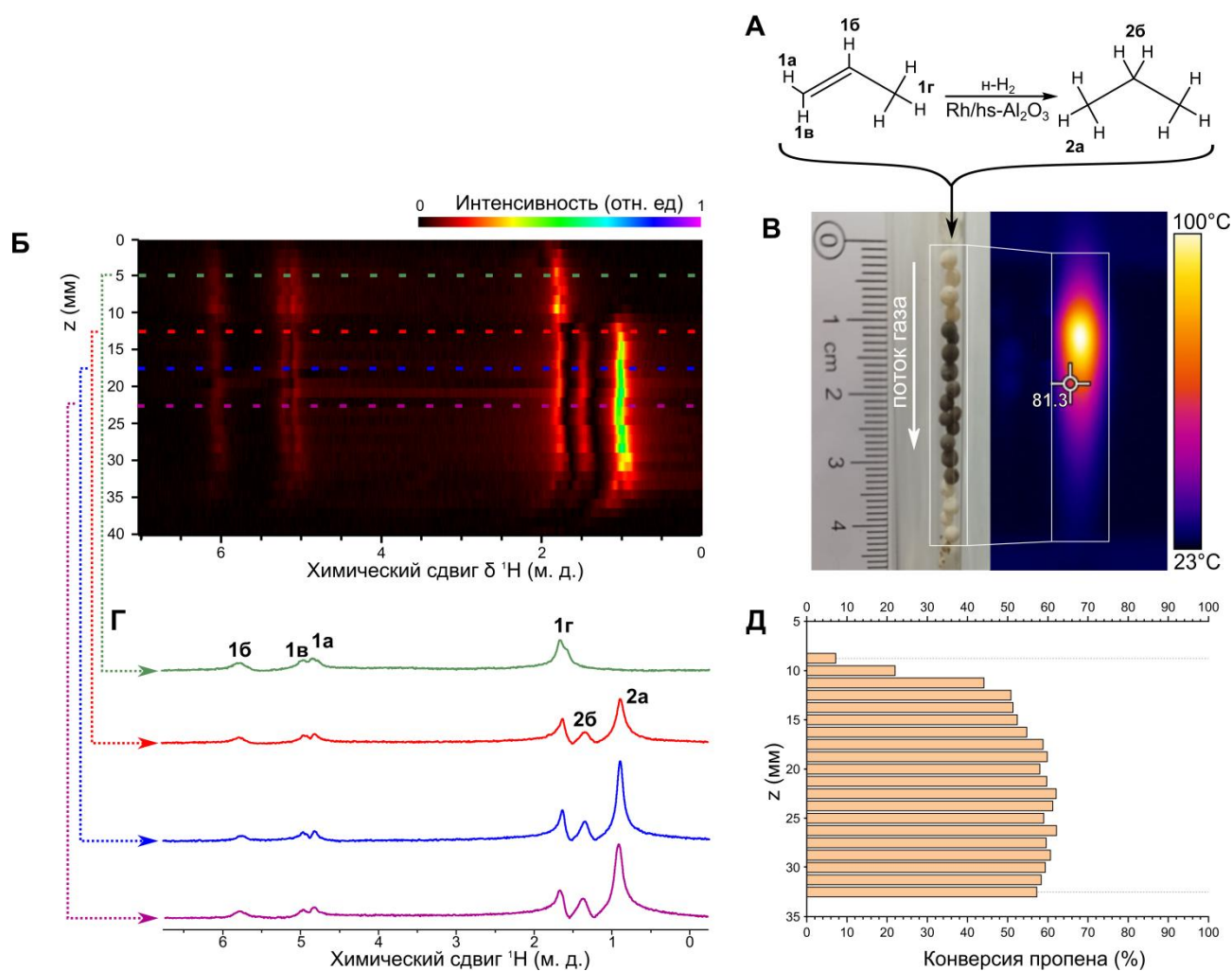


Рисунок 42. (А) – схема реакции гидрирования пропена. (Б) – псевдо-2М пространственно-разрешенные спектры ЯМР ^1H , полученные в процессе гидрирования пропена с использованием n-H_2 . (В) – фотография каталитического реактора, заполненного полыми сферами из оксида алюминия. Темно-серые сферы в центре — это полые сферы $\text{Rh/hs-Al}_2\text{O}_3$, а белые сферы по краям – не содержащие катализатора. Стрелкой указано направление потока газа в реакторе. Справа представлено инфракрасное термографическое изображение работающего реактора, полученное с помощью тепловизора Testo 869, показывающее распределение температуры по слою катализатора. (Г) – Соответствующие пространственно-разрешенные спектры ЯМР ^1H . (Д) – профиль конверсии вдоль оси реактора.

Использование катализатора на основе полых сферических носителей позволяет получать спектры ЯМР ^1H газов со спектральным разрешением, достаточным для количественного определения состава реагирующей газовой смеси (Рисунок 42Г). FWHM спектральных линий в отдельных срезах не превышала 30 Гц ($< 0,08$ м. д.). Для сравнения отметим, что в описанном выше исследовании (Рисунок 39) с использованием неполых гранул в сопоставимых условиях ширина линии составляла ~ 350 Гц, т.е. более чем на порядок шире, чем при использовании полых сфер. Такое значительное уширение линий привело бы

к значительному перекрытию сигналов реагентов и продуктов и сделало невозможным количественный анализ спектров ЯМР.

Далее степень превращения оценивалась для каждого отдельного среза и контролировалась вдоль реактора с пространственным разрешением 1,25 мм. Пространственное разрешение, достигнутое при общем времени регистрации данных всего 15 минут для одного псевдо-2М спектра ЯМР, является исключительно высоким для исследований ЯМР в реальном времени в газовой фазе. Выбор толщины среза 1,25 мм представлял собой оптимальный баланс между пространственным разрешением, достаточным значением ОСШ и общим временем эксперимента. Использование более низкого пространственного разрешения привело бы к сокращению времени эксперимента и более высокому значению ОСШ, но ограничило бы возможность получения тонких пространственных деталей профиля превращения вдоль каталитического слоя.

Пространственно-разрешенные спектры показывают, что в верхней части реактора, где присутствуют только инертные сферы, наблюдаются только сигналы пропена (зеленый спектр, Рисунок 42Г). Каталитическая реакция начинается примерно при $z = 10$ мм (красный спектр, Рисунок 42Г), что соответствует началу каталитического слоя. При $z \approx 17$ мм степень превращения достигает примерно 60% (синий спектр, Рисунок 42Г). Примечательно, что этот уровень конверсии не изменяется дальше по длине реактора (фиолетовый спектр, Рисунок 42Г), несмотря на то, что частицы катализатора все еще присутствуют до $z \approx 30$ мм (Рисунок 42В). Это наблюдение указывает на то, что реакция в основном происходит в начале слоя катализатора, как будет объяснено ниже.

Поскольку гидрирование пропена является высокоэкзотермической реакцией, работу реактора можно контролировать с помощью инфракрасных измерений температуры. Картирование температуры работающего реактора было выполнено на том же реакторе, расположенном вне спектрометра ЯМР, с использованием инфракрасной камеры высокого разрешения. Полученное распределение температуры (Рисунок 42В) показало, что стенки реактора

нагревались примерно до 100 °С. Самые высокие температуры были локализованы на каталитически активных сферах на входе в реактор ($z \approx 10$ мм), с постепенным снижением температуры вниз по каталитическому слою. Учитывая экзотермический характер реакции гидрирования, этот температурный профиль предполагает, что реакция преимущественно происходит в начале каталитической упаковки. Таким образом, как и следовало ожидать, области, где наблюдается увеличение интенсивности сигнала продукта в псевдо-2М спектрах ЯМР, пространственно совпадают с областями повышенных температур, наблюдаемыми на тепловой карте. Примечательно, что в верхней части реактора ($z = 0-10$ мм), заполненной инертными сферами, также было обнаружено постепенное повышение температуры. Это повышение температуры, вероятно, обусловлено передачей тепла от соседних частиц катализатора за счет теплопроводности гранул.

В данном случае полного превращения реагента в продукт не было достигнуто (Рисунок 42Д). Это объясняется ограниченным парциальным давлением водорода и отсутствием внешнего нагрева реактора в этом эксперименте. В результате гидрирование поддерживается теплотой реакции в верхней части реактора, потребляя значительную часть H_2 . Следовательно, ниже по потоку реакция значительно замедляется, и выделяется меньше тепла. Это еще больше замедляет реакцию, до такой степени, что последующего измеримого превращения реагента не происходит, несмотря на ненулевое остаточное содержание пропена и H_2 в реакционной смеси газов. Напротив, когда начальное содержание водорода в газовой смеси было увеличено до 80% (использовалось соотношение пропен: $H_2 = 1:4$; скорости потока пропена и H_2 составляли 10 и 40 см³/мин соответственно), полная конверсия пропена была достигнута в середине реактора (Рисунок 43А, Б).

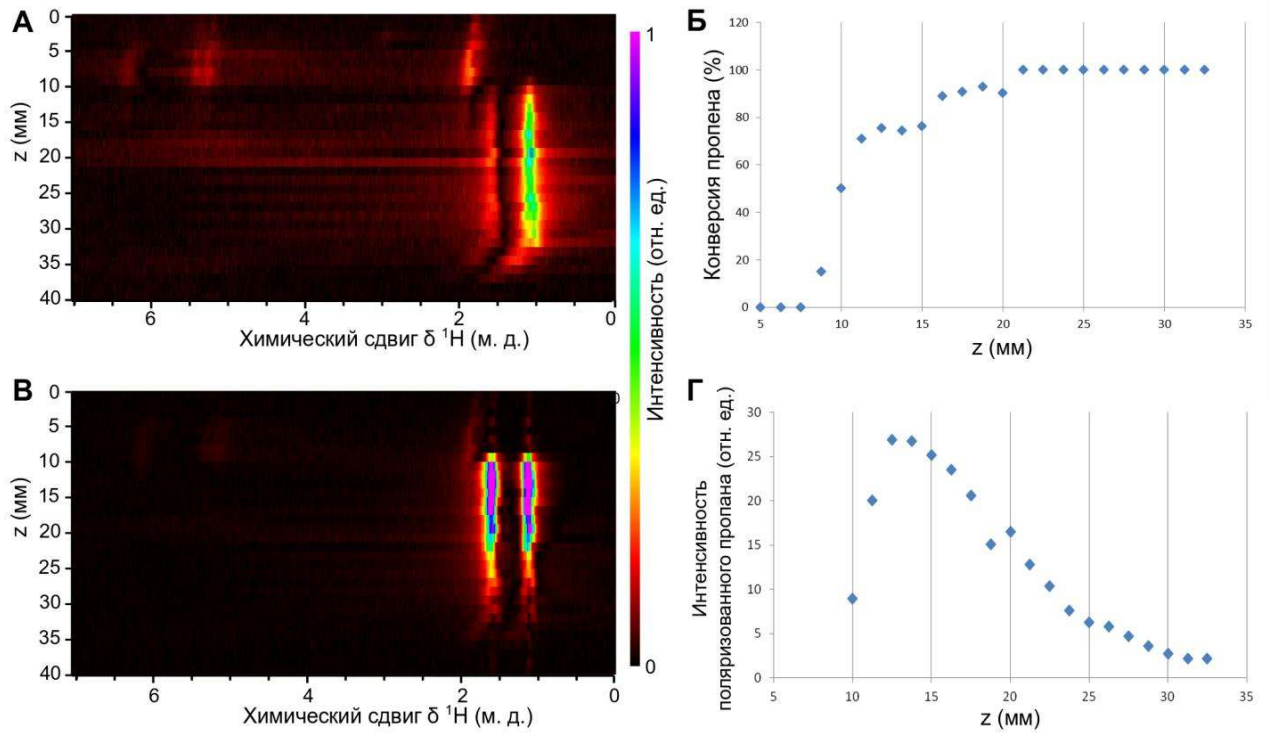


Рисунок 43. Псевдо-2М пространственно-разрешенные спектры ЯМР ^1H , полученные в процессе гидрирования пропена с использованием $n\text{-H}_2$ (А) и $p\text{-H}_2$ (В), (молярное соотношение пропен/ H_2 составляет 1:4, общий расход составляет $50 \text{ см}^3/\text{мин}$). (Б) Профиль конверсии вдоль оси Z (вдоль оси реактора). (Г) Зависимость амплитуды сигнала ЯМР гиперполяризованного пропана от координаты по оси Z (усиление сигнала в начале слоя катализатора составляло около 29, а в конце — около 1).

При более высоких скоростях потока средняя температура внутри реактора повышается (температурные карты для других скоростей потока приведены в приложении, Рисунок П4), а область высоких температур смещается дальше вдоль длины реактора. Эта тенденция указывает на неполное превращение реагентов в начале каталитической засыпки, что приводит к продолжению реакции в последующих слоях реактора. Это согласуется с результатами псевдо-2М спектроскопии ЯМР, полученными при более высоких скоростях потока (Рисунок П5 и Рисунок П6А). В то же время общая эффективность превращения снижается из-за уменьшения времени контакта реагирующего газа с катализатором. В результате конечная конверсия пропена снижается примерно до 40% при общей скорости потока $100 \text{ см}^3/\text{мин}$ (Рисунок П5Б) и до 30% при общей скорости потока $160 \text{ см}^3/\text{мин}$ (Рисунок П6Б).

Для дополнительной проверки того, что достигнутое спектральное разрешение не ограничивается упорядоченной в один ряд геометрией упаковки,

были проведены дополнительные эксперименты с нерегулярной упаковкой полых сфер в более широкой ампуле ЯМР (наружный диаметр 10 мм, Рисунок 44). Несмотря на отсутствие осевой симметрии в расположении сфер в этой конфигурации, ширина линии в области засыпки осталась практически неизменной (< 30 Гц, красный спектр на Рисунок 44В). Это подтверждает, что однородность поля в основном определяется свойствами носителя, а не глобальной упорядоченностью засыпки. Также этот результат подтверждает возможность расширения предложенного подхода на более сложные и имеющие промышленное значение зернистые слои катализатора.

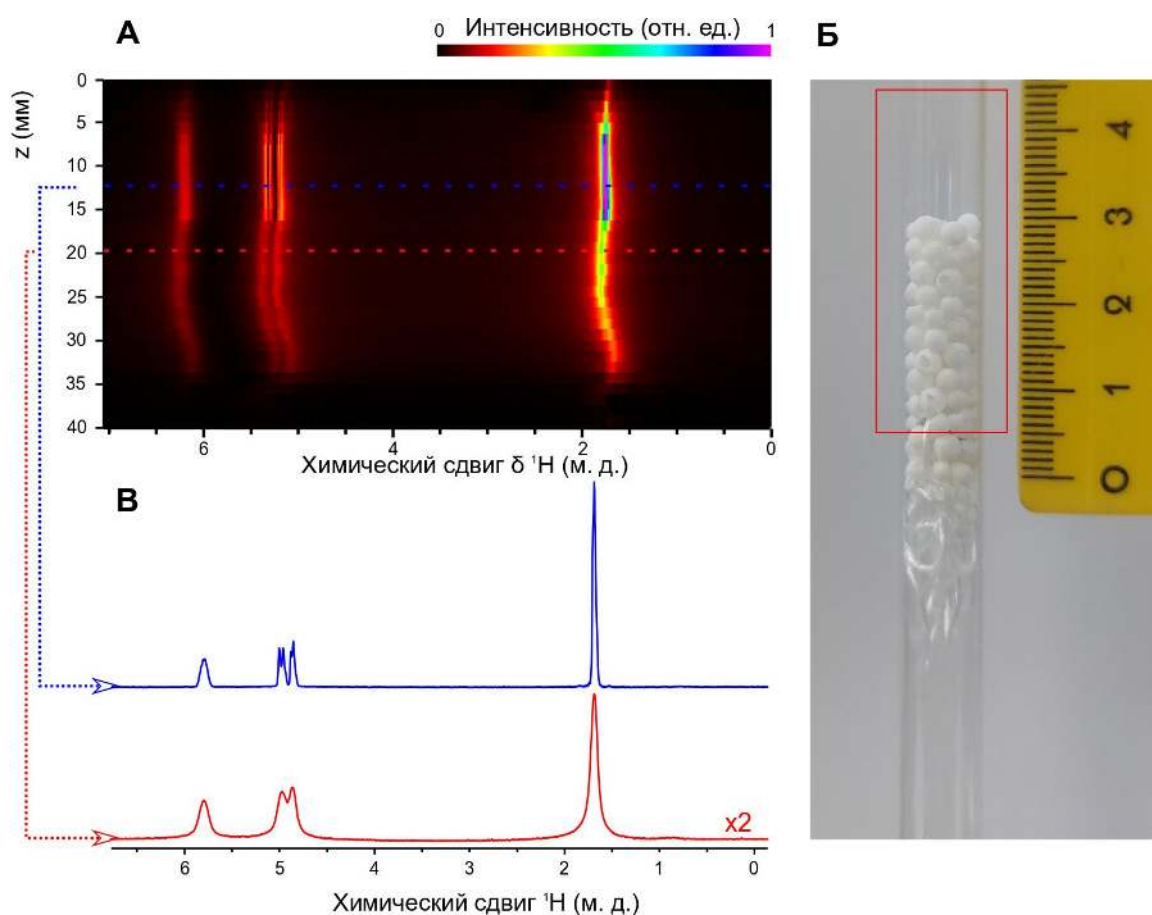


Рисунок 44. Псевдо-2М пространственно-разрешенные спектры ЯМР ^1H (А) и фотография (Б) ампулы ЯМР диаметром 10 мм, заполненной пропенем и полыми сферами оксида алюминия без катализатора (область визуализации реактора отмечена красной рамкой). (В) Соответствующие пространственно-разрешенные спектры ЯМР ^1H .

Для дальнейшей оценки потенциала данного подхода была проведена селективная по химическому сдвигу МРТ работающего реактора. Эксперименты проводились с реактором, расположенным и работающим в тех же условиях, что и в экспериментах по пространственно-разрешенной спектроскопии ЯМР,

описанных выше. Достигнутое разрешение было достаточным для независимой визуализации реагента (пропен; сигнал CH_2 группы при 4,8–5,1 м. д.; Рисунок 42А сигналы 1а и 1в) и продукта (пропан; сигнал CH_3 группы при 0,95 м. д.; Рисунок 42А сигнал 2а). Были успешно получены трехмерные МР изображения пространственного распределения пропена (Рисунок 45А) и пропана (Рисунок 45Б). Эти результаты демонстрируют, что достигнутое спектральное разрешение достаточно для селективной по химическому сдвигу пространственной визуализации, что может быть особенно ценно для изучения более сложных каталитических реакций или реакторов с более плотной упаковкой и бóльшим диаметром.

Из-за краевых эффектов интенсивность сигнала ЯМР на периферии регистрирующей катушки (по оси Z) снижается по сравнению с интенсивностью в ее центре, о чем свидетельствует пространственная зависимость интенсивности сигнала вдоль оси Z (см. Рисунок 45А и Б). Для учета этих эффектов был записан эталонный набор изображений в нереакционных условиях, который впоследствии использовался для нормировки данных (Рисунок П7А). Процедура нормировки подробно описана в приложении.

Нормировка сигнала позволила выявить пространственные тенденции в распределении интенсивности сигналов ЯМР пропена и пропана. Уменьшение сигнала пропена началось уже с $z = 2,5$ мм (Рисунок 45В), то есть еще до того, как газ достиг активного каталитического слоя, и продолжалось примерно до $z = 10$ мм, после чего стабилизировалось. В то же время сигнал пропана появился только около $z = 10$ мм, и его концентрация продолжала расти дальше вдоль каталитического слоя (Рисунок 45Г), что согласуется с профилем конверсии, показанным на рисунке Рисунок 42Д. Это на первый взгляд странное поведение является результатом значительных температурных градиентов внутри реактора, наблюдаемых с помощью ИК-термографии. Как видно на рисунках Рисунок 45В и Рисунок П4, температура слоя инертных сфер, расположенного перед катализатором, повышается за счет теплопереноса из активной зоны реакции. Поскольку эксперименты проводились при атмосферном давлении, локальное

повышение температуры газа приводит к снижению его локальной концентрации. Помимо эффектов, связанных с давлением и концентрацией, наблюдаемые изменения сигнала могут также отражать температурную зависимость равновесной поляризации спинов, которая определяет разницу в заселенности между спиновыми уровнями и, следовательно, амплитуду равновесного сигнала ЯМР [231]. В результате концентрация пропена постепенно уменьшается по мере постепенного повышения температуры газовой смеси в диапазоне $z = 2,5–10$ мм, даже если бы в этой области реакция не происходила. Впоследствии, как только реагирующая газовая смесь проходит точку наивысшей температуры, уменьшение локальной концентрации пропена, вызванное реакцией, компенсируется ее увеличением, вызванным уменьшением локальной температуры, что приводит к практически неизменной концентрации реагента в области, где явно образуется продукт ($z > 10$ мм).

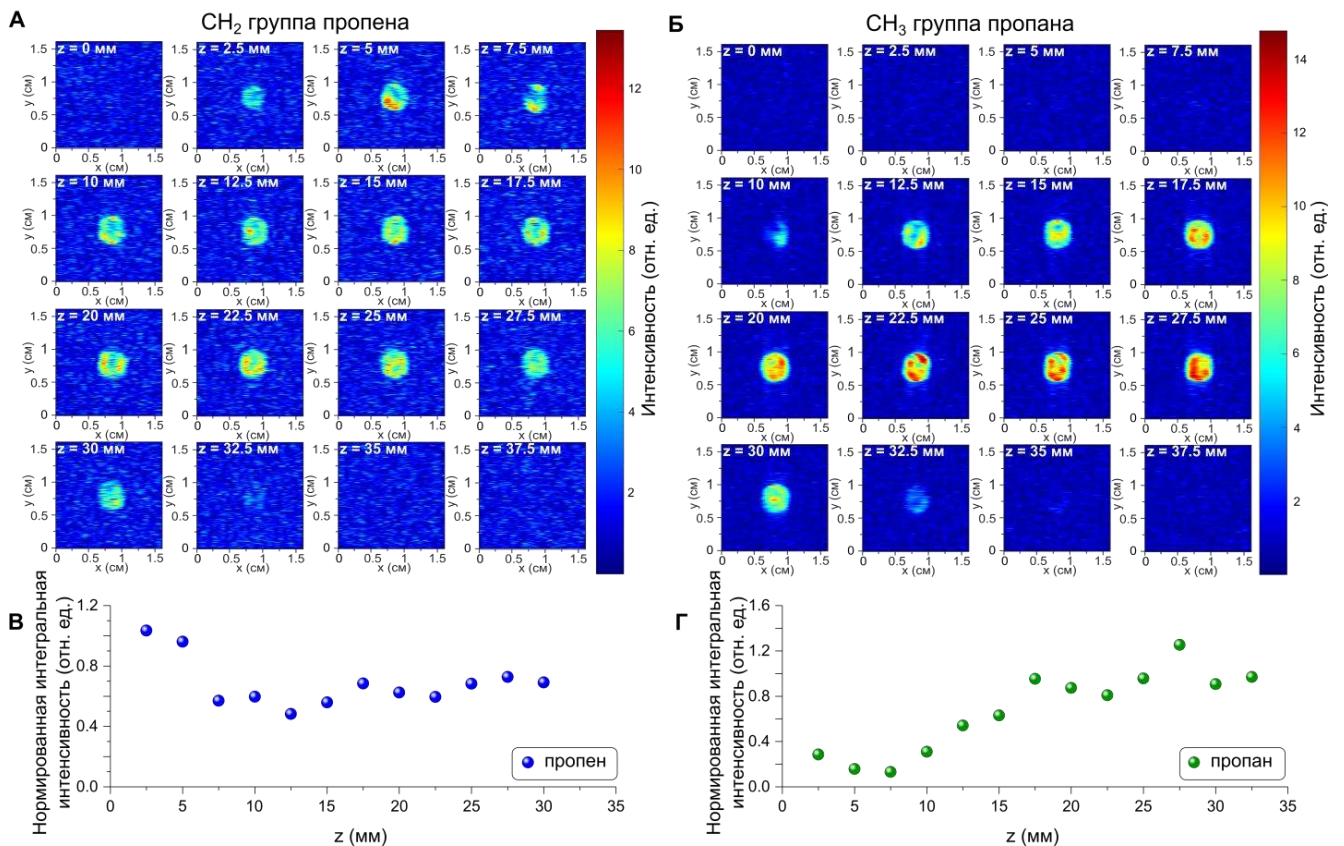


Рисунок 45. 2М срезы селективной по химическому сдвигу МРТ по ядрам ¹Н для CH₂ группы пропена (А) и CH₃ группы пропана (Б), полученные в процессе гидрирования пропена с использованием н-Н₂ при соотношении пропен:н-Н₂ = 1:1 и общей скорости потока 20 см³/мин. Пространственная зависимость нормированной интегральной интенсивности вдоль оси z для

селективной по химическому сдвигу МРТ для CH_2 группы пропена (В) и CH_3 группы пропана (Г).

Далее оценивалась применимость полых носителей катализатора для *operando* исследований гетерогенных каталитических процессов с использованием метода ИППЯ. Для обычных гранул с типичной шириной линии ~ 350 Гц антифазные сигналы пропана сильно перекрываются, вызывая сильное снижение наблюдаемого ОСШ.

Учитывая, что использование катализатора $\text{Rh/hs-Al}_2\text{O}_3$ позволило получить спектры ЯМР с относительно высоким спектральным разрешением при гидрировании пропена с помощью $n\text{-H}_2$ (Рисунок 42Г), аналогичный эксперимент был проведен в тех же экспериментальных условиях с использованием $p\text{-H}_2$ вместо $n\text{-H}_2$ (Рисунок 46А). Поскольку в данном эксперименте был реализован протокол PASADENA, во всех экспериментах ЯМР с $p\text{-H}_2$ использовался возбуждающий РЧ импульс с углом поворота $\pi/4$ (вместо импульса $\pi/2$, используемого в стандартных экспериментах ЯМР). Аналогично экспериментам с $n\text{-H}_2$, начало реакции наблюдалось при $z = 10$ мм. При этом спектральное разрешение было достаточным для разрешения антифазной формы линий сигналов гиперполяризованного пропана (красный спектр, Рисунок 46Б). Этот результат подтверждает, что катализаторы на основе полых сферических носителей не очень существенно нарушают однородность приложенного магнитного поля и, таким образом, дают значительные преимущества в *operando* исследованиях гетерогенных каталитических реакторов методами МР с использованием ИППЯ. Усиление сигнала ЯМР ^1H , рассчитанное на один протон молекулы продукта (пропана), обеспечиваемое в ИППЯ, достаточно быстро уменьшается вдоль слоя реактора — от коэффициента усиления 8 до 1 (т.е., усиления не наблюдается). Для сравнения, среднее усиление, полученное из одномерного спектра ЯМР, измеренного без пространственного разрешения, составило приблизительно 5 раз. Слой с наибольшей интенсивностью сигнала ЯМР гиперполяризованного пропана (отражающего молярную поляризацию, т.е. произведение гиперполяризации пропана на его концентрацию) наблюдался при

$z = 11,25$ мм (Рисунок 46Г). Немонотонное изменение амплитуды сигнала пропана в зависимости от координаты, вероятно, связано с температурно-индуцированными изменениями концентрации газа, обсуждавшимися выше. Уравнения, используемые для расчета конверсии и усиления сигнала, приведены в разделе 2.4.4.

С увеличением скорости потока положение максимума интенсивности сигнала ЯМР гиперполяризованного пропана оставалось при $z = 11,25$ мм (Рисунок П5Г и Рисунок П6Г). Однако максимальное значение SE увеличилось с 12 при $100 \text{ см}^3/\text{мин}$ (Рисунок П5Г) до 16 при $160 \text{ см}^3/\text{мин}$ (Рисунок П6Г), что, вероятно, связано с сокращением времени контакта гиперполяризованного пропана с поверхностью катализатора сразу после его образования. При более высоких скоростях потока наблюдается более медленное затухание интенсивности сигнала гиперполяризованного пропана вдоль слоя реактора, что указывает на то, что реакция продолжалась с меньшей скоростью за пределами начальной области образования продукта. В то же время при скорости потока $20 \text{ см}^3/\text{мин}$ степень превращения достигла плато после $z \approx 16,25$ мм, что указывает на прекращение реакции. Это привело к релаксации гиперполяризованного пропана к тепловому равновесию при $z \approx 18,75$ мм (Рисунок 46В).

При этом важно отметить, что ширина спектральной линии в случае антифазной формы сигнала сильнее влияет на наблюдаемую интенсивность, чем при визуализации синфазного сигнала. Так, при $\text{FWHM} = 30$ Гц частичное перекрытие и взаимное подавление положительной и отрицательной компонент антифазного сигнала CH_3 группы пропана приводит к уменьшению наблюдаемой интегральной интенсивности сигнала примерно на 70%. Этой потери можно частично избежать за счет преобразования антифазного сигнала в синфазный, как было описано в разделе 3.1. Однако для экспериментов PASADENA в газовой фазе требуемые задержки на эволюцию за счет спин-спинового взаимодействия относительно велики (десятки миллисекунд для пропана), поэтому выгода от рефокусировки будет в значительной степени снижена потерями, связанными с быстрой релаксацией ядерных спинов в газовой фазе и быстрой молекулярной

диффузией в приложенных и остаточных внутренних градиентах магнитного поля во время действия рефокусирующей импульсной последовательности. Поэтому данные ограничения подчеркивают важность достижения достаточно высокого спектрального разрешения для непосредственного разрешения формы антифазной линии с минимальным подавлением интенсивности.

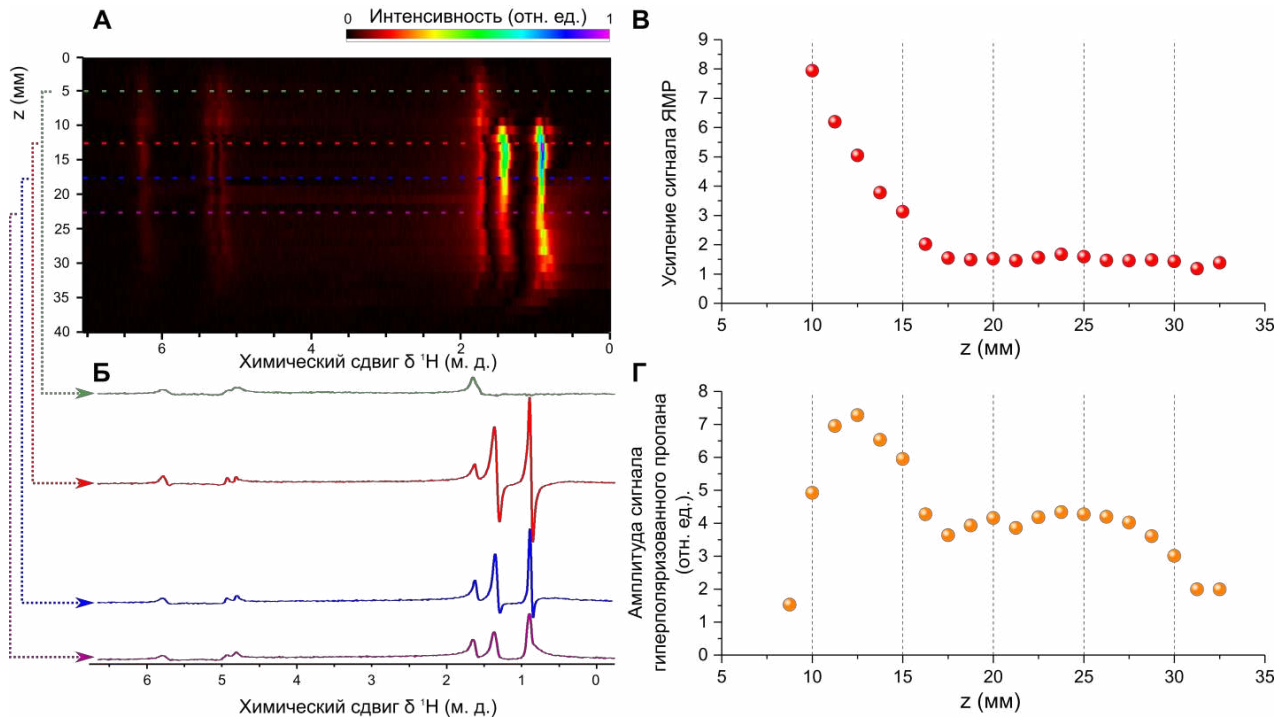


Рисунок 46. (А) Псевдо-2М пространственно-разрешенные спектры ЯМР ^1H , полученные в процессе гидрирования пропена с использованием $p\text{-H}_2$. (Б) Соответствующие пространственно-разрешенные спектры ЯМР ^1H . (В) Распределение усиления сигнала гиперполяризованного пропана вдоль оси Z . (Г) Распределение амплитуды сигнала гиперполяризованного пропана вдоль оси Z .

Таким образом, использование полых носителей катализатора позволяет связать исследования МРТ в режиме реального времени с каталитическими системами промышленного значения. Благодаря возможности проведения пространственно-разрешенных измерений методами ЯМР и МРТ с высоким спектральным разрешением в проточных реакторах непосредственно во время реакции, этот подход предоставляет экспериментально доступную информацию, которая может помочь подтвердить и уточнить теоретические модели работы химических реакторов, включая пространственные аспекты протекания реакции, тепловыделения и тепломассопереноса.

Хотя используемая в данной работе упаковка из полых сфер в первую очередь мотивирована требованиями магнитного резонанса и не ставит целью полное воспроизведение теплоёмкостных характеристик обычных гранул катализатора, она хорошо подходит для механистических и транспортных исследований в условиях реального времени. Более того, в последнее время растёт интерес к каталитическим носителям с нетрадиционной геометрией, обусловленный преимуществами в области транспорта и терморегулирования [232,233]. Полые носители могут обеспечивать более предсказуемое тепловое поведение и меньшую тепловую инерцию, что может способствовать более стабильной работе реактора. Поэтому каталитические системы на основе полых носителей представляют всё больший научный и практический интерес.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

1. Применение оптимизированной импульсной последовательности, преобразующей антифазную намагниченность ядерных спинов в синфазную, позволило повысить отношение сигнал/шум пространственно-разрешённых изображений гиперполяризованного продукта реакции газофазного гидрирования с использованием параводорода более чем в два раза и улучшить информативность визуализации каталитического реактора.

2. Предложен и экспериментально реализован подход к получению спектров ЯМР высокого разрешения в условиях сильной неоднородности магнитного поля, основанный на использовании двухквантовых когерентностей, формируемых под действием импульсной последовательности COSY из антифазной намагниченности, возникающей в экспериментах с ИППЯ. Показано, что данный подход позволяет регистрировать антифазные спектры гиперполяризованного продукта в реакциях гомогенного и гетерогенного гидрирования ненасыщенного углеводорода в условиях *operando* как в жидкой, так и в газовой фазе.

3. Показано, что конструкция каталитического реактора на основе полых стеклянных трубок с нанесенным на внешнюю поверхность катализатором сохраняет однородность магнитного поля, достаточную для получения высокоразрешенных спектров ЯМР, что наглядно продемонстрировано для реакций гетерогенного гидрирования 1,3-бутадиена и пропина в газовой фазе в режиме *operando*.

4. Установлено, что использование модельных реакторов с неподвижным слоем катализатора на основе полых сфер из Al_2O_3 с малой толщиной стенки ($\sim 0,05$ мм) с нанесенным активным компонентом (наночастицы родия) минимизирует искажения магнитного поля и позволяет получать спектры ЯМР с высоким спектральным разрешением. На примере реакции гидрирования пропена в газовой фазе с использованием как параводорода, так и нормального водорода

была продемонстрирована возможность проводить эксперименты по пространственно-разрешенной спектроскопии ЯМР и селективной по химическому сдвигу МРТ с высоким пространственным разрешением в режиме *operando*.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

2М – двумерный

3М – трёхмерный

ALTADENA – adiabatic longitudinal transport after dissociation engenders nuclear alignment

COSY – correlation spectroscopy

CSE – conventional spin echo

CSSI – chemical shift selective imaging

FLASH – fast low-angle shot

FSE – fast spin echo

GRE – gradient echo

HZQC – homonuclear zero-quantum coherence

iDQC – intermolecular double-quantum coherence

iSQC – intermolecular single-quantum coherence

iZQC – intermolecular zero-quantum coherence

J – константа спин-спинового взаимодействия

MQC – multiple-quantum coherence

MRSI – magnetic resonance spectroscopic imaging

NOESY – nuclear Overhauser effect spectroscopy

PASADENA – parahydrogen and synthesis allow dramatically enhanced nuclear alignment

ROESY – rotating frame Overhauser effect spectroscopy

SEOP – спин-обменная оптическая накачка

SQC – single-quantum coherence

TE – echo time, время эхо

TR – time of repetition

TSCTES – total spin coherence transfer echo spectroscopy

UTE – ultra-short echo time

ZQC – zero-quantum coherence

ZTE – zero echo time

ВМУ – вращение образца под магическим углом

ДПЯ – динамическая поляризация ядер

ИППЯ – индуцированная параводородом поляризация ядер

МРТ – магнитно-резонансная томография

м. д. – миллионная доля, 10^{-6}

n-H₂ – газ H₂ при нормальных условиях

o-H₂ – ортоводород

p-H₂ – параводород

ОСШ – отношение сигнал/шум

ПЭЭК – полиэфирэфиркетон

РЧ – радиочастотный

ССИ – спад свободной индукции

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hahn E. L. Spin Echoes // *Physical Review*. 1950. Vol. 80, No. 4. P. 580–594.
2. Aue W. P., Bartholdi E., Ernst R. R. Two-dimensional spectroscopy. Application to nuclear magnetic resonance // *The Journal of Chemical Physics*. 1976. Vol. 64, No. 5. P. 2229–2246.
3. Kumar A., Ernst R. R., Wüthrich K. A two-dimensional nuclear Overhauser enhancement (2D NOE) experiment for the elucidation of complete proton-proton cross-relaxation networks in biological macromolecules // *Biochemical and Biophysical Research Communications*. 1980. Vol. 95, No. 1. P. 1–6.
4. Bothner-By A. A. et al. Structure determination of a tetrasaccharide: transient nuclear Overhauser effects in the rotating frame // *Journal of the American Chemical Society*. 1984. Vol. 106, No. 3. P. 811–813.
5. Ranade V. V., Joshi S. S. *Catalysis and Catalytic Processes // Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*. Elsevier, 2016. P. 1–14.
6. Beller M. et al. A key technology for sustainable economic growth. Roadmap for catalysis research in Germany // *German Catalysis Society*. 2010. 1–44 P.
7. Masuda K. et al. Flow fine synthesis with heterogeneous catalysts // *Tetrahedron*. 2018. Vol. 74, No. 15. P. 1705–1730.
8. Ciriminna R., Pagliaro M., Luque R. Heterogeneous catalysis under flow for the 21st century fine chemical industry // *Green Energy & Environment*. Elsevier Ltd, 2021. Vol. 6, No. 2. P. 161–166.
9. Gianetto A., Specchia V. Trickle-bed reactors: state of art and perspectives // *Chemical Engineering Science*. 1992. Vol. 47, No. 13–14. P. 3197–3213.
10. Mederos F. S., Ancheyta J., Chen J. Review on criteria to ensure ideal behaviors in trickle-bed reactors // *Applied Catalysis A: General*. 2009. Vol. 355, No. 1–2. P. 1–19.
11. Koptug I. V. et al. The NMR microimaging studies of the interplay of mass transport and chemical reaction in porous media // *Magnetic Resonance Imaging*.

2003. Vol. 21, No. 3–4. P. 337–343.

12. Hürlimann M. D. Effective Gradients in Porous Media Due to Susceptibility Differences // *Journal of Magnetic Resonance*. 1998. Vol. 131, No. 2. P. 232–240.

13. Sen P. N., Axelrod S. Inhomogeneity in local magnetic field due to susceptibility contrast // *Journal of Applied Physics*. 1999. Vol. 86, No. 8. P. 4548–4554.

14. Cho H. et al. Visualization of inhomogeneous local magnetic field gradient due to susceptibility contrast // *Journal of Magnetic Resonance*. 2009. Vol. 198, No. 1. P. 88–93.

15. Leutzsch M. et al. *In situ* reaction monitoring in heterogeneous catalysts by a benchtop NMR spectrometer // *Magnetic Resonance Imaging*. 2019. Vol. 56. P. 138–143.

16. Pesch G. R., Ridder H., Sinn C. *Operando* characterization of heterogeneously catalyzed gas- and multi-phase reactions using nuclear magnetic resonance imaging // *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. 2022. Vol. 179. P. 109086.

17. Ulpts J. et al. 3D characterization of gas phase reactors with regularly and irregularly structured monolithic catalysts by NMR imaging and modeling // *Catalysis Today*. Elsevier BV, 2018. Vol. 310. P. 176–186.

18. Ulpts J. et al. *In situ* analysis of gas phase reaction processes within monolithic catalyst supports by applying NMR imaging methods // *Catalysis Today*. 2016. Vol. 273. P. 91–98.

19. Hatanaka H., Hashi T. Transient Nutations and Spin Echoes Associated with Two-Quantum Transition in Multi-Level NMR System // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1975. Vol. 39, No. 4. P. 1139–1140.

20. Drobny G. et al. Fourier transform multiple quantum nuclear magnetic resonance // *Faraday Symp. Chem. Soc.* 1978. Vol. 13. P. 49.

21. Bodenhausen G., Vold R. L., Vold R. R. Multiple quantum spin-echo spectroscopy // *Journal of Magnetic Resonance (1969)*. 1980. Vol. 37, No. 1. P. 93–106.

22. Garbow J. R., Weitekamp D. P., Pines A. Total spin coherence transfer echo spectroscopy // *The Journal of Chemical Physics*. 1983. Vol. 79, No. 11. P. 5301–5310.
23. Weitekamp D. P. et al. High-resolution NMR spectra in inhomogeneous magnetic fields: application of total spin coherence transfer echoes // *J. Am. Chem. Soc.* 1981. Vol. 103, No. 12. P. 3578–3579.
24. Wokaun A., Ernst R. R. Selective detection of multiple quantum transitions in NMR by two-dimensional spectroscopy // *Chemical Physics Letters*. 1977. Vol. 52, No. 3. P. 407–412.
25. Müller L. Mapping of Spin-Spin Coupling via Zero-Quantum Coherence // *J. Magn. Reson.* 1984. Vol. 59, No. 2. P. 326–331.
26. Zektzer A. S., Martin G. E. Proton Zero Quantum Two-Dimensional Nmr Spectroscopy: An Alternative to Proton Double Quantum Inadequate for Mapping Complex Proton Spin Systems of Natural Products // *J. Nat. Prod.* 1987. Vol. 50, No. 3. P. 455–462.
27. Hall L. D., Norwood T. J. Use of Zero-quantum Coherences to measure High Resolution NMR Spectra in Inhomogeneous Magnetic Fields // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1986. P. 44–46.
28. Warren W. S. et al. Generation of Impossible Cross-Peaks Between Bulk Water and Biomolecules in Solution NMR // *Science*. 1993. Vol. 262, No. 5142. P. 2005–2009.
29. Vathyam S., Lee S., Warren W. S. Homogeneous NMR Spectra in Inhomogeneous Fields // *Science*. 1996. Vol. 272, No. 5258. P. 92–96.
30. Huang Y. et al. An Intermolecular Single-Quantum Coherence Detection Scheme for High-Resolution Two-Dimensional *J*-resolved Spectroscopy in Inhomogeneous Fields // *Applied Spectroscopy*. 2010. Vol. 64, No. 2. P. 235–240.
31. Chen Z., Chen Z., Zhong J. High-Resolution NMR Spectra in Inhomogeneous Fields via IDEAL (Intermolecular Dipolar-Interaction Enhanced All Lines) Method // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126, No. 2. P. 446–447.
32. Zhang W. et al. Intermolecular double-quantum coherence NMR

spectroscopy in moderate inhomogeneous fields // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2009. Vol. 74, No. 5. P. 1138–1144.

33. Chen Z. et al. Fast acquisition of high-resolution NMR spectra in inhomogeneous fields via intermolecular double-quantum coherences // *The Journal of Chemical Physics*. 2009. Vol. 130, No. 8. P. 084504.

34. Burueva D. B. et al. Chemical Reaction Monitoring using Zero-Field Nuclear Magnetic Resonance Enables Study of Heterogeneous Samples in Metal Containers // *Angew Chem Int Ed*. 2020. Vol. 59, No. 39. P. 17026–17032.

35. Zhang W. et al. *In situ* solid-state NMR for heterogeneous catalysis: a joint experimental and theoretical approach // *Chem. Soc. Rev*. 2012. Vol. 41, No. 1. P. 192–210.

36. Gao P., Ji Y., Hou G. Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy for Surface Characterization of Metal Oxide Nanoparticles: State of the Art and Perspectives // *J. Am. Chem. Soc*. 2025. Vol. 147, No. 4. P. 2919–2937.

37. Wang C. et al. Mechanistic studies of zeolite catalysis via *in situ* solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy: progress and prospects // *Front. Chem. Sci. Eng*. 2025. Vol. 19, No. 1. P. 1.

38. Eills J. et al. Spin Hyperpolarization in Modern Magnetic Resonance // *Chem. Rev. American Chemical Society*, 2023. Vol. 123, No. 4. P. 1417–1551.

39. Walker T. G., Happer W. Spin-exchange optical pumping of noble-gas nuclei // *Rev. Mod. Phys*. 1997. Vol. 69, No. 2. P. 629–642.

40. Fraissard J., Ito T. ¹²⁹Xe NMR study of adsorbed xenon: A new method for studying zeolites and metal-zeolites // *Zeolites*. 1988. Vol. 8, No. 5. P. 350–361.

41. Liu Y. et al. Direct Observation of the Mesopores in ZSM-5 Zeolites with Hierarchical Porous Structures by Laser-Hyperpolarized ¹²⁹Xe NMR // *J. Phys. Chem. C. American Chemical Society*, 2008. Vol. 112, No. 39. P. 15375–15381.

42. Sozzani P., Bracco S., Comotti A. Porous Materials Explored by Hyperpolarized Xenon NMR // *Hyperpolarized Xenon-129 Magnetic Resonance: Concepts, Production, Techniques and Applications* / ed. by Meersmann T., Brunner E. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2015.

43. Wisser D., Hartmann M. ^{129}Xe NMR on Porous Materials: Basic Principles and Recent Applications // *Adv Materials Inter.* 2021. Vol. 8, No. 4. P. 2001266.
44. Pavlovskaya G. et al. NMR imaging of low pressure, gas-phase transport in packed beds using hyperpolarized xenon-129 // *AIChE Journal.* 2015. Vol. 61, No. 11. P. 4013–4019.
45. Burueva D. B. et al. *In Situ* Monitoring of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation via ^{129}Xe NMR Spectroscopy and Proton MRI // *ACS Catal.* 2020. Vol. 10, No. 2. P. 1417–1422.
46. Stupic K. F. et al. Combustion resistance of the ^{129}Xe hyperpolarized nuclear spin state // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. Vol. 15, No. 1. P. 94–97.
47. Khan A. S. et al. Enabling Clinical Technologies for Hyperpolarized ^{129}Xe Magnetic Resonance Imaging and Spectroscopy // *Angew Chem Int Ed.* 2021. Vol. 60, No. 41. P. 22126–22147.
48. Foo C. T. et al. Functional lung imaging using novel and emerging MRI techniques // *Front. Med.* 2023. Vol. 10. P. 1060940.
49. Abragam A., Goldman M. Principles of dynamic nuclear polarisation // *Rep. Prog. Phys.* 1978. Vol. 41, No. 3. P. 395–467.
50. Boeg P. A. et al. Real-Time Detection of Intermediates in Rhodium-Catalyzed Hydrogenation of Alkynes and Alkenes by Dissolution DNP // *J. Phys. Chem. C.* 2019. Vol. 123, No. 15. P. 9949–9956.
51. Lee Y. et al. Detection of Living Anionic Species in Polymerization Reactions Using Hyperpolarized NMR // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. Vol. 135, No. 12. P. 4636–4639.
52. Chen C.-H., Shih W.-C., Hilty C. *In Situ* Determination of Tacticity, Deactivation, and Kinetics in [*rac* -(C₂H₄ (1-Indenyl)₂)ZrMe][B(C₆F₅)₄] and [Cp₂ZrMe][B(C₆F₅)₄]-Catalyzed Polymerization of 1-Hexene Using ^{13}C Hyperpolarized NMR // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. Vol. 137, No. 21. P. 6965–6971.
53. Zhang G., Hilty C. Applications of dissolution dynamic nuclear polarization in chemistry and biochemistry // *Magnetic Resonance in Chemistry.* 2018. Vol. 56, No. 7. P. 566–582.

54. Yakimov A. V. et al. A Formulation Protocol with Pyridine to Enable DNP-SENS on Reactive Surface Sites: Case Study with Olefin Polymerization and Metathesis Catalysts // *J. Phys. Chem. Lett.* 2020. Vol. 11, No. 9. P. 3401–3407.
55. Liu X. et al. Elucidation of Oxygen Chemisorption Sites on Activated Carbons by ^1H DNP for Insight into Oxygen Reduction Reactions // *ACS Appl. Nano Mater.* 2019. Vol. 2, No. 12. P. 7488–7495.
56. Chen S. et al. Detecting biomarkers by dynamic nuclear polarization enhanced magnetic resonance // *National Science Review.* 2024. Vol. 11, No. 9. P. nwae228.
57. Bowers C. R., Weitekamp D. P. Transformation of Symmetrization Order to Nuclear-Spin Magnetization by Chemical Reaction and Nuclear Magnetic Resonance // *Phys. Rev. Lett.* 1986. Vol. 57, No. 21. P. 2645–2648.
58. Kovtunov K. V. et al. Parahydrogen-Induced Polarization in Heterogeneous Catalytic Processes // *Hyperpolarization Methods in NMR Spectroscopy* / ed. by Kuhn L. T. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012. P. 123–180.
59. Farkas A. Orthohydrogen, parahydrogen and heavy hydrogen // *Nature.* 1935. Vol. 135. P. 601–602.
60. Wigner E. P. Über die paramagnetische Umwandlung von Para-Orthowasserstoff // Part I: Physical Chemistry. Part II: Solid State Physics / ed. by Wightman A. S. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1933. P. 126–130.
61. Fujiwara H., Yamabe J., Nishimura S. Determination of chemical shift of gas-phase hydrogen molecules by ^1H nuclear magnetic resonance // *Chemical Physics Letters.* 2010. Vol. 498, No. 1–3. P. 42–44.
62. Bowers C. R., Weitekamp D. P. Parahydrogen and synthesis allow dramatically enhanced nuclear alignment // *J. Am. Chem. Soc.* 1987. Vol. 109, No. 18. P. 5541–5542.
63. Pravica M. G., Weitekamp D. P. Net NMR alignment by adiabatic transport of parahydrogen addition products to high magnetic field // *Chemical Physics Letters.* 1988. Vol. 145, No. 4. P. 255–258.
64. Buljubasich L. et al. High resolution para-hydrogen induced polarization in

inhomogeneous magnetic fields // Journal of Magnetic Resonance. 2013. Vol. 230. P. 155–159.

65. Jung B. A., Weigel M. Spin echo magnetic resonance imaging // Journal of Magnetic Resonance Imaging. 2013. Vol. 37, No. 4. P. 805–817.

66. Hennig J., Nauerth A., Friedburg H. RARE imaging: A fast imaging method for clinical MR // Magn. Reson. Med. 1986. Vol. 3, No. 6. P. 823–833.

67. Elster A. D. Gradient-echo MR imaging: techniques and acronyms. // Radiology. 1993. Vol. 186, No. 1. P. 1–8.

68. Haase A., Frahm J., Matthaei D. FLASH Imaging. Rapid NMR Imaging Using Low Flip-Angle Pulses // J. Magn. Reson. 1986. Vol. 67. P. 258–266.

69. More S. S., Zhang X. Ultrashort Echo Time and Zero Echo Time MRI and Their Applications at High Magnetic Fields: A Literature Survey // Investig Magn Reson Imaging. 2024. Vol. 28, No. 4. P. 153.

70. Haase A. et al. ¹H NMR chemical shift selective (CHESS) imaging // Phys. Med. Biol. 1985. Vol. 30, No. 4. P. 341–344.

71. Gore R. C. Infrared Spectroscopy // Analytical Chemistry. 1958. Vol. 30, No. 4. P. 570–579.

72. Ferri D., Baiker A. Advances in Infrared Spectroscopy of Catalytic Solid–Liquid Interfaces: The Case of Selective Alcohol Oxidation // Topics in Catalysis. 2009. Vol. 52, No. 10. P. 1323–1333.

73. Meemken F. et al. Simultaneous probing of bulk liquid phase and catalytic gas-liquid-solid interface under working conditions using attenuated total reflection infrared spectroscopy // Review of Scientific Instruments. 2014. Vol. 85, No. 8. P. 084101.

74. Kalamaras C. M., Olympiou G. G., Efstathiou A. M. The water-gas shift reaction on Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst: *Operando* SSITKA-DRIFTS-mass spectroscopy studies // Catalysis Today. 2008. Vol. 138, No. 3–4. P. 228–234.

75. Topsoe N. Y., Dumesic J. A., Topsoe H. Vanadia-Titania Catalysts for Selective Catalytic Reduction of Nitric-Oxide by Ammonia // Journal of Catalysis. 1995. Vol. 151, No. 1. P. 241–252.

76. Díaz E., Ordóñez S. Characterisation of Catalysts and Adsorbents by Inverse Gas Chromatography / ed. by Auroux A. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. P. 521–542.
77. Choudhary V. R., Doraiswamy L. K. Applications of Gas Chromatography in Catalysis // *Product R&D*. 1971. Vol. 10, No. 3. P. 218–237.
78. Vaugon L. et al. Impact of Pore Architecture on the Hydroconversion of Long Chain Alkanes over Micro and Mesoporous Catalysts // *Petroleum Chemistry*. 2020. Vol. 60, No. 4. P. 479–489.
79. Dong Y. et al. What happens in a catalytic fixed-bed reactor for n-butane oxidation to maleic anhydride? Insights from spatial profile measurements and particle resolved CFD simulations // *Chemical Engineering Journal*. Elsevier, 2018. Vol. 350. P. 799–811.
80. Zhivonitko V. V. et al. Recent MRI Studies on Heterogeneous Catalysis // *Annual Reports on NMR Spectroscopy*. Elsevier Ltd, 2018. P. 83–145.
81. Gladden L. F. Recent Advances in MRI Studies of Chemical Reactors: Ultrafast Imaging of Multiphase Flows // *Topics in Catalysis*. 2003. Vol. 24, No. 1–4. P. 19–28.
82. Koptug I. V. et al. NMR imaging of mass transport processes and catalytic reactions // *Topics in Catalysis*. 2005. Vol. 32, No. 1–2. P. 83–91.
83. Sederman A. J., Gladden L. F. Magnetic resonance imaging as a quantitative probe of gas-liquid distribution and wetting efficiency in trickle-bed reactors // *Chem. Eng. Sci.* 2001. Vol. 56. P. 2615–2628.
84. Gladden L. F. et al. MRI visualisation of two-phase flow in structured supports and trickle-bed reactors // *Catalysis Today*. 2003. Vol. 79–80. P. 203–210.
85. Sederman A. J., Gladden L. F. Transition to pulsing flow in trickle-bed reactors studied using MRI // *AIChE Journal*. 2005. Vol. 51, No. 2. P. 615–621.
86. Koptug I. V. et al. A quantitative NMR imaging study of mass transport in porous solids during drying // *Chemical Engineering Science*. 2000. Vol. 55, No. 9. P. 1559–1571.
87. Lysova A. A. et al. An NMR Imaging Study of Steady-State and Periodic

Operation Modes of a Trickle Bed Reactor // *Top Catal.* 2009. Vol. 52, No. 10. P. 1371–1380.

88. Koptug I. V. et al. Application of ^1H NMR Imaging to Studies of Liquid Phase Distribution in a Catalyst Pellet upon the Reaction of Catalytic Hydrogenation of *a*-Methylstyrene // *Dokl. Phys. Chem.* 2002. Vol. 385, No. 2. P. 205–211.

89. Lysova A. A. et al. The influence of an exothermic reaction on the spatial distribution of the liquid phase in a trickle bed reactor: Direct evidence provided by NMR imaging // *Chemical Engineering Journal.* 2011. Vol. 173, No. 2. P. 552–563.

90. Lysova A. et al. Nuclear magnetic resonance imaging of an operating gas–liquid–solid catalytic fixed bed reactor // *Chemical Engineering Journal.* 2007. Vol. 130, No. 2–3. P. 101–109.

91. Koptug I. V. et al. Application of multinuclear MRI and solid state MRI in heterogeneous catalysis // *Catalysis Today.* 2007. Vol. 126, No. 1–2. P. 37–43.

92. Sederman A. J. et al. In Situ MRI Study of 1-octene Isomerisation and Hydrogenation within a Trickle-bed Reactor // *Catal Lett.* 2005. Vol. 103, No. 1–2. P. 1–8.

93. Koptug I. V. et al. Functional imaging and NMR spectroscopy of an operating gas–liquid–solid catalytic reactor // *Applied Catalysis A: General.* 2004. Vol. 267, No. 1–2. P. 143–148.

94. Anadon L. D., Sederman A. J., Gladden L. F. Mechanism of the trickle-to-pulse flow transition in fixed-bed reactors // *AIChE Journal.* 2006. Vol. 52, No. 4. P. 1522–1532.

95. Anadon L. D., Sederman A. J., Gladden L. F. Rationalising MRI, conductance and pressure drop measurements of the trickle-to-pulse transition in trickle beds // *Chemical Engineering Science.* 2008. Vol. 63, No. 19. P. 4640–4648.

96. Buljubasich L., Blümich B., Stapf S. Monitoring mass transport in heterogeneously catalyzed reactions by field-gradient NMR for assessing reaction efficiency in a single pellet // *Journal of Magnetic Resonance.* 2011. Vol. 212, No. 1. P. 47–54.

97. Sparks A. et al. *Operando* Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Studies of

a Trickle-bed Reactor Using D-T2 Correlations // *Chimia*. 2024. Vol. 78, No. 3. P. 129–134.

98. Koptug I. V. et al. Liquid and gas flow and related phenomena in monolithic catalysts studied by ^1H NMR microimaging // *Catalysis Today*. 2001. Vol. 69, No. 1–4. P. 385–392.

99. Sankey M. H. et al. Magnetic resonance velocity imaging of liquid and gas two-phase flow in packed beds // *Journal of Magnetic Resonance*. 2009. Vol. 196, No. 2. P. 142–148.

100. Gladden L. F. et al. MRI: *Operando* measurements of temperature, hydrodynamics and local reaction rate in a heterogeneous catalytic reactor // *Catalysis Today*. 2010. Vol. 155, No. 3–4. P. 157–163.

101. Zhivonitko V. V., Koptug I. V., Sagdeev R. Z. Temperature Changes Visualization during Chemical Wave Propagation // *J. Phys. Chem. A*. 2007. Vol. 111, No. 20. P. 4122–4124.

102. Zhang L. et al. An In-Situ MRI Method for Quantifying Temperature Changes during Crystal Hydrate Growths in Porous Medium // *J. Therm. Sci.* 2022. Vol. 31, No. 5. P. 1542–1550.

103. Mirdrikvand M. et al. Diffusion weighted magnetic resonance imaging for temperature measurements in catalyst supports with an axial gas flow // *React. Chem. Eng.* 2019. Vol. 4, No. 10. P. 1844–1853.

104. Koptug I. V. et al. Solid-state ^{27}Al MRI and NMR thermometry for catalytic applications with conventional (liquids) MRI instrumentation and techniques // *Journal of Magnetic Resonance*. 2005. Vol. 175, No. 1. P. 21–29.

105. Koptug I. V. et al. Functional MRI and NMR spectroscopy of an operating gas–liquid–solid catalytic reactor // *Magnetic Resonance Imaging*. 2005. Vol. 23, No. 2. P. 221–225.

106. Koptug I. V. et al. Spatially Resolved NMR Thermometry of an Operating Fixed-Bed Catalytic Reactor // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130, No. 32. P. 10452–10453.

107. Lysova A. A. et al. Quantitative temperature mapping within an operating

catalyst by spatially resolved ^{27}Al NMR // Chem. Commun. 2012. Vol. 48, No. 46. P. 5763.

108. Zheng Q. et al. *Operando* magnetic resonance imaging of product distributions within the pores of catalyst pellets during Fischer–Tropsch synthesis // Nat Catal. 2023. Vol. 6, No. 2. P. 185–195.

109. Zheng Q. et al. *Operando* characterisation of the products of Fischer–Tropsch synthesis in a fixed-bed reactor studied by magnetic resonance // Catalysis Today. 2024. Vol. 428. P. 114416.

110. Baker L. et al. *Operando* magnetic resonance studies of phase behaviour and oligomer accumulation within catalyst pores during heterogeneous catalytic ethene oligomerization // Applied Catalysis A: General. 2018. Vol. 557. P. 125–134.

111. Roberts S. T. et al. *Operando* magnetic resonance: monitoring the evolution of conversion and product distribution during the heterogeneous catalytic ethene oligomerisation reaction // Chem. Commun. 2013. Vol. 49, No. 89. P. 10519.

112. Ridder H. et al. A large fixed bed reactor for MRI *operando* experiments at elevated temperature and pressure // Review of Scientific Instruments. 2021. Vol. 92, No. 4. P. 043711.

113. Ulpts J. et al. NMR imaging of gas phase hydrogenation in a packed bed flow reactor // Applied Catalysis A: General. Elsevier BV, 2015. Vol. 502. P. 340–349.

114. Ridder H. et al. Longitudinal Relaxation (T_1) of Methane/Hydrogen Mixtures for *Operando* Characterization of Gas-Phase Reactions // ACS Meas. Sci. Au. 2022. Vol. 2, No. 5. P. 449–456.

115. Ridder H. et al. Spatially resolved direct gas-phase thermometry in chemical reactors using NMR // Chemical Engineering Journal. 2022. Vol. 433. P. 133583.

116. Han S.-I., Pierce K. L., Pines A. NMR velocity mapping of gas flow around solid objects // Phys. Rev. E. 2006. Vol. 74, No. 1. P. 016302.

117. Koptug I. V., Matveev A. V., Altobelli S. A. NMR studies of hydrocarbon gas flow and dispersion // Appl. Magn. Reson. 2002. Vol. 22, No. 2. P. 187.

118. Mirdrikvand M. et al. Full-Field Comparison of MRV and CFD of Gas

Flow through Regular Catalytic Monolithic Structures // Processes. 2021. Vol. 9, No. 3. P. 566.

119. Sadeghi M. et al. Full-field analysis of gas flow within open-cell foams: comparison of micro-computed tomography-based CFD simulations with experimental magnetic resonance flow mapping data // *Exp Fluids*. 2020. Vol. 61, No. 5. P. 124.

120. Kovtunov K. V. et al. Observation of Parahydrogen-Induced Polarization in Heterogeneous Hydrogenation on Supported Metal Catalysts // *Angewandte Chemie International Edition*. 2008. Vol. 47, No. 8. P. 1492–1495.

121. Bales L. B. et al. Aqueous, Heterogeneous para -Hydrogen-Induced 15 N Polarization // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017. Vol. 121, No. 28. P. 15304–15309.

122. Koptug I. V. et al. *Para*-Hydrogen-Induced Polarization in Heterogeneous Hydrogenation Reactions // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129, No. 17. P. 5580–5586.

123. Bouchard L. et al. Para-Hydrogen-Enhanced Hyperpolarized Gas-Phase Magnetic Resonance Imaging // *Angew Chem Int Ed*. 2007. Vol. 46, No. 22. P. 4064–4068.

124. Kovtunov K. V. et al. High-Resolution 3D Proton MRI of Hyperpolarized Gas Enabled by Parahydrogen and Rh/TiO₂ Heterogeneous Catalyst // *Chemistry A European J*. 2014. Vol. 20, No. 37. P. 11636–11639.

125. Dechent J. F. et al. Proton magnetic resonance imaging with para-hydrogen induced polarization // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. Vol. 14, No. 7. P. 2346.

126. Bouchard L.-S. et al. NMR Imaging of Catalytic Hydrogenation in Microreactors with the Use of para-Hydrogen // *Science*. 2008. Vol. 319, No. 5862. P. 442–445.

127. Burt S. R. MRI of Heterogeneous Hydrogenation Reactions Using Parahydrogen Polarization. University of California, Berkeley, 2008. 398 P.

128. Skovpin I. V. et al. Spatially Resolved NMR Spectroscopy for *Operando* Studies of Heterogeneous Hydrogenation with Parahydrogen // *Appl Magn Reson*. 2023. Vol. 54, No. 11–12. P. 1271–1282.

129. Rostrup-Nielsen J. R. Production of synthesis gas // *Catalysis Today*. 1993.

Vol. 18. P. 305–324.

130. Meloni E., Martino M., Palma V. A Short Review on Ni Based Catalysts and Related Engineering Issues for Methane Steam Reforming // *Catalysts*. 2020. Vol. 10, No. 3. P. 352.

131. Tusini E. et al. Structural Changes of Ni and Ni–Pt Methane Steam Reforming Catalysts During Activation, Reaction, and Deactivation Under Dynamic Reaction Conditions // *ACS Catal.* 2024. Vol. 14, No. 10. P. 7463–7477.

132. Liu H.-Z., Li X.-N., Hu Z.-N. Development of novel low temperature and low pressure ammonia synthesis catalyst // *Applied Catalysis A: General*. 1996. Vol. 142, No. 2. P. 209–222.

133. Cholewa T. et al. Reaction kinetics for ammonia synthesis using ruthenium and iron based catalysts under low temperature and pressure conditions // *Sustainable Energy Fuels*. 2024. Vol. 8, No. 10. P. 2245–2255.

134. Vogt E. T. C., Weckhuysen B. M. Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis // *Chem. Soc. Rev.* 2015. Vol. 44, No. 20. P. 7342–7370.

135. Ferreira J. M. M., Sousa-Aguiar E. F., Aranda D. A. G. FCC Catalyst Accessibility—A Review // *Catalysts*. 2023. Vol. 13, No. 4. P. 784.

136. Emberru R. E. et al. A Review of Catalyst Modification and Process Factors in the Production of Light Olefins from Direct Crude Oil Catalytic Cracking // *Sci.* 2024. Vol. 6, No. 1. P. 11.

137. Grasselli R. K. Fundamental Principles of Selective Heterogeneous Oxidation Catalysis. // *Topics in Catalysis*. 2002. Vol. 21, No. 1. P. 79–88.

138. Klag L. et al. Exploring structure, temperature and activity correlations in the selective oxidation of lower olefins over Bi–Mo–Co–Fe–O catalysts by spatial reactor profile measurements // *Catal. Sci. Technol.* 2024. Vol. 14, No. 4. P. 863–877.

139. Cavani F. et al. Selective oxidation of *o*-xylene to phthalic anhydride: from conventional catalysts and technologies toward innovative approaches // *Catalysis* / ed. by Spivey J. J., Gupta M. The Royal Society of Chemistry, 2012. P. 204–222.

140. Dixon A. G., Wu Y. Partial oxidation of *o*-xylene to phthalic anhydride in a

fixed bed reactor with axial thermowells // *Chemical Engineering Research and Design*. 2020. Vol. 159. P. 125–137.

141. Iglesia E. Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 1997. Vol. 161. P. 59–78.

142. Amin M. et al. Issues and challenges of Fischer–Tropsch synthesis catalysts // *Front. Chem*. 2024. Vol. 12. P. 1462503.

143. Volf J., Pašek J. Chapter 4 Hydrogenation of Nitriles // *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, 1986. Vol. 27. P. 105–144.

144. Gomez S., Peters J. A., Maschmeyer T. The Reductive Amination of Aldehydes and Ketones and the Hydrogenation of Nitriles: Mechanistic Aspects and Selectivity Control // *Advanced Synthesis & Catalysis*. 2002. Vol. 344, No. 10. P. 1037–1057.

145. Krupka J., Pasek J. Nitrile Hydrogenation on Solid Catalysts – New Insights into the Reaction Mechanism // *Current Organic Chemistry*. 2012. Vol. 16, No. 8. P. 988–1004.

146. Zhou S. et al. Catalytic Esterification of Levulinic Acid into the Biofuel n-Butyl Levulinate over Nanosized TiO₂ Particles // *Nanomaterials*. 2022. Vol. 12, No. 21. P. 3870.

147. Sripada S., Kastner J. R. Continuous catalytic esterification using a solid acid activated carbon monolith: Comparison of granular and monolith forms with a commercial catalyst // *Chemical Engineering Journal*. 2023. Vol. 476. P. 146586.

148. Caetano R. et al. Modeling and control of an exothermal reaction // *Chemical Engineering Journal*. 2014. Vol. 238. P. 93–99.

149. Nam H. et al. CO₂ methanation in a bench-scale bubbling fluidized bed reactor using Ni-based catalyst and its exothermic heat transfer analysis // *Energy*. 2021. Vol. 214. P. 118895.

150. Tripodi A., Conte F., Rossetti I. Carbon Dioxide Methanation: Design of a Fully Integrated Plant // *Energy Fuels*. 2020. Vol. 34, No. 6. P. 7242–7256.

151. Bär J. et al. Spatial Concentration Profiles for the Catalytic Partial Oxidation of Jet Fuel Surrogates in a Rh/Al₂O₃ Coated Monolith // *Catalysts*. 2016. Vol.

6, No. 12. P. 207.

152. Wolf D. External Mass and Heat Transfer Limitations of the Partial Oxidation of Methane over a Pt/MgO Catalysts-Consequences for Adiabatic Reactor Operation // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997. Vol. 36. P. 3345–3353.

153. Jarenwattananon N. N. et al. Thermal maps of gases in heterogeneous reactions // *Nature*. 2013. Vol. 502, No. 7472. P. 537–540.

154. Wang X. L. et al. *Operando* NMR spectroscopic analysis of proton transfer in heterogeneous photocatalytic reactions // *Nat Commun.* 2016. Vol. 7, No. 1. P. 11918.

155. Pokochueva E. V. et al. Heterogeneous hydrogenation of phenylalkynes with parahydrogen: hyperpolarization, reaction selectivity, and kinetics // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. Vol. 21, No. 48. P. 26477–26482.

156. Geitner R. et al. Reaction Mechanism of Pd-Catalyzed “CO-Free” Carbonylation Reaction Uncovered by *In Situ* Spectroscopy: The Formyl Mechanism // *Angew Chem Int Ed.* 2021. Vol. 60, No. 7. P. 3422–3427.

157. Köhnke K. et al. *Operando* monitoring of mechanisms and deactivation of molecular catalysts // *Green Chem.* 2022. Vol. 24, No. 5. P. 1951–1972.

158. Corma A. et al. Single-Atom Gold Catalysis in the Context of Developments in Parahydrogen-Induced Polarization // *Chemistry A European J.* 2015. Vol. 21, No. 19. P. 7012–7015.

159. Rollet A.-L., Sarou-Kanian V., Bessada C. Self-diffusion coefficient measurements at high temperature by PFG NMR // *Comptes Rendus. Chimie.* 2009. Vol. 13, No. 4. P. 399–404.

160. Levesque M. et al. Structure and dynamics in yttrium-based molten rare earth alkali fluorides // *The Journal of Chemical Physics.* 2013. Vol. 138, No. 18. P. 184503.

161. Pravdivtsev A. N. et al. Parahydrogen-induced polarization and spin order transfer in ethyl pyruvate at high magnetic fields // *Sci Rep.* 2022. Vol. 12, No. 1. P. 19361.

162. Peters J. P. et al. Field Cycling from 10 nT to 9.4 T: A Flexible Gear Rod

Design for Nuclear Spin Relaxation and Hyperpolarization Studies // ACS Meas. Sci. Au. 2026. Vol. 6, No. 1. P. 81–95.

163. Gökpek Y., Hövener J.-B., Pravdivtsev A. N. Upscaling the hyperpolarization sample volume of an automated hydrogenative parahydrogen-induced polarizer // ACS Meas. Sci. Au. 2025. Vol. 5, No. 6. P. 857–867.

164. Iggo J. A., Shirley D., Tong N. C. High pressure NMR flow cell for the *in situ* study of homogeneous catalysis // New J. Chem. 1998. Vol. 22. P. 1043–1045.

165. Duchowny A. et al. Versatile high-pressure gas apparatus for benchtop NMR: Design and selected applications // Journal of Magnetic Resonance. 2021. Vol. 329. P. 107025.

166. Beach N. J., Knapp S. M. M., Landis C. R. A reactor for high-throughput high-pressure nuclear magnetic resonance spectroscopy // Review of Scientific Instruments. 2015. Vol. 86, No. 10. P. 104101.

167. Duchowny A. et al. Refined high-pressure tube design for improved resolution in high-pressure NMR spectroscopy // Analyst. The Royal Society of Chemistry, 2022. Vol. 147, No. 17. P. 3827–3832.

168. Ortiz Restrepo S. A. et al. Composition analysis of natural gas in the presence of liquid impurities by high-pressure proton low-field Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy // Energy Conversion and Management. 2025. Vol. 343. P. 120258.

169. Dong Z. et al. Impacts of the hydroxyls crosslinking on lignin softening and pyrolysis via *in situ* ^1H NMR, rheology, DRIFT and SPI-MS // Fuel Processing Technology. 2022. Vol. 236. P. 107390.

170. Mills A., O'Rourke C. Photocatalytic organic synthesis in an NMR tube: CC coupling of phenoxyacetic acid and acrylamide // Catalysis Today. 2014. Vol. 230. P. 256–264.

171. Menzel F. et al. 3D-printed PEEK reactors and development of a complete continuous flow system for chemical synthesis // React. Chem. Eng. 2020. Vol. 5, No. 7. P. 1300–1310.

172. Behr V. C. et al. An advanced, integrated large-volume high-pressure

autoclave and $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ double-tuned resonator for chemistry and materials nuclear magnetic resonance spectroscopy and microscopy investigations // *Concepts Magn Reson.* 2013. Vol. 43, No. 2. P. 49–58.

173. D'Agostino C., Mantle M. D., Gladden L. F. *In situ* high-pressure $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ NMR reaction studies of benzyl alcohol oxidation over a Pd/Al₂O₃ catalyst // *React. Chem. Eng.* 2020. Vol. 5, No. 6. P. 1053–1057.

174. Alvaredo-Atienza Á. et al. Fabrication and Characterization of PEEK/PEI Multilayer Composites // *Polymers.* 2020. Vol. 12, No. 12. P. 2765.

175. Müller C. R. et al. Magnetic Resonance Imaging of fluidized beds // *Powder Technology.* 2008. Vol. 183, No. 1. P. 53–62.

176. Roth M. et al. Continuous ^1H and ^{13}C Signal Enhancement in NMR Spectroscopy and MRI Using Parahydrogen and Hollow-Fiber Membranes // *Angew Chem Int Ed.* 2010. Vol. 49, No. 45. P. 8358–8362.

177. Kovtunov K. V. et al. Robust *In Situ* Magnetic Resonance Imaging of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation with and without Hyperpolarization // *ChemCatChem.* 2019. Vol. 11, No. 3. P. 969–973.

178. Biasi F. D. et al. Chromatographic NMR spectroscopy: the effect of hollow silica microspheres on magnetic field inhomogeneities and resonance lineshapes // *Phys. Chem. Chem. Phys.* The Royal Society of Chemistry, 2020. Vol. 22, No. 37. P. 21383–21392.

179. González-García T. et al. Chromatographic NMR Spectroscopy with Hollow Silica Spheres // *Angew Chem Int Ed.* 2016. Vol. 55, No. 8. P. 2733–2737.

180. Schulte-Hermann J. et al. Integrating Micro Process Chemistry into an NMR Spectrometer // *Chemie Ingenieur Technik.* 2024. Vol. 96, No. 3. P. 257–278.

181. Nakakoshi M. et al. Direct observation of the unstable intermediates in radical addition reaction by using an interfacing microchip combined with an NMR // *Magnetic Reson in Chemistry.* 2007. Vol. 45, No. 11. P. 989–992.

182. Takahashi Y. et al. Development of an NMR Interface Microchip “MICCS” for Direct Detection of Reaction Products and Intermediates of Micro-syntheses Using a “MICCS-NMR” // *Anal. Sci.* 2007. Vol. 23, No. 4. P. 395–400.

183. Van Bentum P. J. M. et al. Stripline probes for nuclear magnetic resonance // *Journal of Magnetic Resonance*. 2007. Vol. 189, No. 1. P. 104–113.
184. Bart J. et al. A Microfluidic High-Resolution NMR Flow Probe // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. Vol. 131, No. 14. P. 5014–5015.
185. Finch G., Yilmaz A., Utz M. An optimised detector for in-situ high-resolution NMR in microfluidic devices // *Journal of Magnetic Resonance*. 2016. Vol. 262. P. 73–80.
186. Bart J. et al. Optimization of stripline-based microfluidic chips for high-resolution NMR // *Journal of Magnetic Resonance*. 2009. Vol. 201, No. 2. P. 175–185.
187. Sharma M., Utz M. Modular transmission line probes for microfluidic nuclear magnetic resonance spectroscopy and imaging // *Journal of Magnetic Resonance*. 2019. Vol. 303. P. 75–81.
188. Fang H. et al. Probing the kinetics in supramolecular chemistry and molecular assembly by microfluidic-NMR spectroscopy // *Sci. China Chem.* 2018. Vol. 61, No. 11. P. 1460–1464.
189. Zhuo Y. et al. Quantification and Prediction of Imine Formation Kinetics in Aqueous Solution by Microfluidic NMR Spectroscopy // *Chemistry A European J.* 2021. Vol. 27, No. 37. P. 9508–9513.
190. Oosthoek-de Vries A. J. et al. Continuous Flow ^1H and ^{13}C NMR Spectroscopy in Microfluidic Stripline NMR Chips // *Anal. Chem.* 2017. Vol. 89, No. 4. P. 2296–2303.
191. Oosthoek-de Vries A. J. et al. Inline Reaction Monitoring of Amine-Catalyzed Acetylation of Benzyl Alcohol Using a Microfluidic Stripline Nuclear Magnetic Resonance Setup // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. Vol. 141, No. 13. P. 5369–5380.
192. Tijssen K. C. H. et al. Spatially resolved spectroscopy using tapered stripline NMR // *Journal of Magnetic Resonance*. 2016. Vol. 263. P. 136–146.
193. Eills J. et al. High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy with Picomole Sensitivity by Hyperpolarization on a Chip // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. Vol. 141, No. 25. P. 9955–9963.
194. Ostrowska S. J., Rana A., Utz M. Spatially Resolved Kinetic Model of

Parahydrogen Induced Polarisation (PHIP) in a Microfluidic Chip // *ChemPhysChem*. 2021. Vol. 22, No. 19. P. 2004–2013.

195. Bordonali L. et al. Parahydrogen based NMR hyperpolarisation goes micro: an alveolus for small molecule chemosensing // *Lab Chip*. 2019. Vol. 19, No. 3. P. 503–512.

196. Brächer A. et al. Thermostatted micro-reactor NMR probe head for monitoring fast reactions // *Journal of Magnetic Resonance*. 2014. Vol. 242. P. 155–161.

197. Carret G., Berthelot T., Berthault P. Enhancing NMR of Nonrelaxing Species Using a Controlled Flow Motion and a Miniaturized Circuit // *Anal. Chem*. 2017. Vol. 89, No. 5. P. 2995–3000.

198. Caja-Munoz B. et al. Three-Dimensional-Printed Device for *In Situ* Monitoring of an Organic Redox-Flow Battery via NMR/MRI // *Anal. Chem*. 2023. Vol. 95, No. 14. P. 6020–6028.

199. Tijssen K. C. H. et al. Monitoring Heterogeneously Catalyzed Hydrogenation Reactions at Elevated Pressures Using In-Line Flow NMR // *Anal. Chem*. 2019. Vol. 91, No. 20. P. 12636–12643.

200. Telkki V.-V., Zhivonitko V. V. Analysis of remote detection travel time curves measured from microfluidic channels // *Journal of Magnetic Resonance*. 2011. Vol. 210, No. 2. P. 238–245.

201. Han S. et al. Auxiliary probe design adaptable to existing probes for remote detection NMR, MRI, and time-of-flight tracing // *Journal of Magnetic Resonance*. 2006. Vol. 182, No. 2. P. 260–272.

202. Bajaj V. S. et al. Zooming In on Microscopic Flow by Remotely Detected MRI // *Science*. 2010. Vol. 330, No. 6007. P. 1078–1081.

203. Teisseyre T. Z. et al. Compressive sampling with prior information in remotely detected MRI of microfluidic devices // *Journal of Magnetic Resonance*. 2012. Vol. 216. P. 13–20.

204. Zhivonitko V. V., Telkki V., Koptyug I. V. Characterization of Microfluidic Gas Reactors Using Remote-Detection MRI and Parahydrogen-Induced

Polarization // *Angew Chem Int Ed.* 2012. Vol. 51, No. 32. P. 8054–8058.

205. Zhivonitko V. V. et al. Remote detection NMR imaging of gas phase hydrogenation in microfluidic chips // *Lab Chip.* 2013. Vol. 13, No. 8. P. 1554.

206. Telkki V. et al. Lab-on-a-Chip Reactor Imaging with Unprecedented Chemical Resolution by Hadamard-Encoded Remote Detection NMR // *Angewandte Chemie.* 2014. Vol. 126, No. 42. P. 11471–11475.

207. Rontu V. et al. Efficient Catalytic Microreactors with Atomic-Layer-Deposited Platinum Nanoparticles on Oxide Support // *Chemistry A European J.* 2017. Vol. 23, No. 66. P. 16835–16842.

208. Telkki V. et al. Microfluidic Gas-Flow Imaging Utilizing Parahydrogen-Induced Polarization and Remote-Detection NMR // *Angew Chem Int Ed.* 2010. Vol. 49, No. 45. P. 8363–8366.

209. Kononenko E. S. et al. Getting the Most out of Parahydrogen-Induced Signal Enhancement for MRI of Reacting Heterogeneous Systems // *J. Phys. Chem. C.* 2022. Vol. 126, No. 35. P. 14914–14921.

210. Svyatova A. et al. Spatially resolved NMR spectroscopy of heterogeneous gas phase hydrogenation of 1,3-butadiene with parahydrogen // *Catal. Sci. Technol.* 2020. Vol. 10, No. 1. P. 99–104.

211. Porsin A. V. et al. Structured reactors on a metal mesh catalyst for various applications // *Catalysis Today.* 2016. Vol. 273. P. 213–220.

212. Porsin A. V. et al. Crystallization of Aluminum Hydroxide in a Sodium Aluminate Solution on a Heterogeneous Surface // *Crystal Growth & Design.* 2017. Vol. 17, No. 9. P. 4730–4738.

213. Kononenko E. S. et al. Hollow Alumina Spheres: Fabrication, Characterization, and Their Potential for *Operando* Magnetic Resonance // *Anal. Chem.* 2025. Vol. 97, No. 39. P. 21258–21263.

214. Sarkar R. et al. Extending the Scope of Singlet-State Spectroscopy // *ChemPhysChem.* 2007. Vol. 8, No. 18. P. 2652–2656.

215. Kovtunov K. V. et al. High-Resolution 3D Proton MRI of Hyperpolarized Gas Enabled by Parahydrogen and Rh/TiO₂ Heterogeneous Catalyst // *Chemistry - A*

European Journal. 2014. Vol. 20, No. 37. P. 11597–11597.

216. Barskiy D. A. et al. NMR Spin-Lock Induced Crossing (SLIC) dispersion and long-lived spin states of gaseous propane at low magnetic field (0.05 T) // Journal of Magnetic Resonance. 2017. Vol. 276. P. 78–85.

217. Barskiy D. A. et al. 2D Mapping of NMR Signal Enhancement and Relaxation for Heterogeneously Hyperpolarized Propane Gas // The Journal of Physical Chemistry C. 2017. Vol. 121, No. 18. P. 10038–10046.

218. Armstrong R. L. Longitudinal Nuclear Spin Relaxation Time Measurements in Molecular Gases // Introductory Essays. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1976. P. 71–95.

219. Skovpin I. V. et al. Generating Parahydrogen-Induced Polarization Using Immobilized Iridium Complexes in the Gas-Phase Hydrogenation of Carbon–Carbon Double and Triple Bonds // Applied Magnetic Resonance. 2013. Vol. 44, No. 1–2. P. 289–300.

220. Deese A. J. et al. Proton NMR T₁, T₂, and T₁ rho relaxation studies of native and reconstituted sarcoplasmic reticulum and phospholipid vesicles // Biophysical Journal. Elsevier, 1982. Vol. 37, No. 1. P. 207–216.

221. Wei R. et al. Rapid Estimation of T₁ for Quantitative NMR // The Journal of Organic Chemistry. 2021. Vol. 86, No. 13. P. 9023–9029.

222. Ernst R. R., Bodenhausen G., Wokaun A. Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions. Oxford University Press, 1990.

223. Kononenko E. S. et al. Getting the Most out of Parahydrogen-Induced Signal Enhancement for MRI of Reacting Heterogeneous Systems // The Journal of Physical Chemistry C. 2022. Vol. 126, No. 35. P. 14914–14921.

224. Mehlkopf A. F. et al. Sources of t₁ noise in two-dimensional NMR // Journal of Magnetic Resonance. 1984. Vol. 58, No. 2. P. 315–323.

225. Harthun A., Selke R., Bargon J. Proof of a Reversible, Pairwise Hydrogen Transfer during the Homogeneously Rhodium(I)-Catalyzed Hydrogenation of α,β -Unsaturated Carbonic Acid Derivatives with *In Situ* NMR Spectroscopy and Parahydrogen // Angewandte Chemie International Edition in English. 1996. Vol. 35,

No. 21. P. 2505–2507.

226. Skovpin I. V., Zhivonitko V. V., Koptyug I. V. Parahydrogen-Induced Polarization in Heterogeneous Hydrogenations over Silica-Immobilized Rh Complexes // *Applied Magnetic Resonance*. 2011. Vol. 41. P. 393–410.

227. Harthun A. et al. Rhodium- and palladium-catalysed proton exchange in styrene detected *in situ* by para-hydrogen induced polarization // *Chemical Communications*. 1996. No. 21. P. 2483.

228. Leutzsch M. et al. Formation of Ruthenium Carbenes by gem -Hydrogen Transfer to Internal Alkynes: Implications for Alkyne trans -Hydrogenation // *Angewandte Chemie International Edition*. 2015. Vol. 54, No. 42. P. 12431–12436.

229. Fürstner A. Trans-Hydrogenation, gem-Hydrogenation, and trans-Hydrometalation of Alkynes: An Interim Report on an Unorthodox Reactivity Paradigm // *Journal of the American Chemical Society*. 2019. Vol. 141, No. 1. P. 11–24.

230. Pravdivtsev A. N. et al. Symmetry Constraints on Spin Order Transfer in Parahydrogen-Induced Polarization (PHIP) // *Symmetry*. 2022. Vol. 14, No. 3. P. 530.

231. S. Stapf, S.-I Han. *NMR imaging in chemical engineering*. Wiley-VCH:Weinheim. 2006.

232. Wang Z. et al. Synthesis of ZSM-5 zeolite hollow spheres with a core/shell structure // *J. Mater. Chem*. 2010. Vol. 20, No. 45. P. 10193.

233. Zhou J. et al. Macroscopic and Mechanically Robust Hollow Carbon Spheres with Superior Oil Adsorption and Light-to-Heat Evaporation Properties // *Adv Funct Materials*. 2016. Vol. 26, No. 29. P. 5368–5375.

234. Black Phillip. J. et al. Borrowing hydrogen: iridium-catalysed reactions for the formation of C–C bonds from alcohols // *Org. Biomol. Chem*. 2006. VOL. 4, No. 1. P. 116–125.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Фазовое циклирование

Для определения фазы сигналов от разных когерентностей и создания фазового цикла, который выбирает только сигнал от DQC, использовалось следующее уравнение [234]:

$$\text{Фаза сигнала} = \Delta\varphi * \Delta p,$$

где $\Delta\varphi$ — фаза РЧ импульса, Δp — порядок когерентности. Для ZQC, SQC и DQC Δp равно 0, 1 и 2 соответственно. Таким образом, исходя из таблицы П1, избавиться от сигналов ZQC и SQC и сохранить сигнал DQC в фазовом цикле следует использовать фазу сбора сигнала $[0^\circ \ 0^\circ \ 180^\circ \ 180^\circ]$. В случае SQC сигнал на шаге 1 имеет противоположную фазу и компенсирует сигнал на шаге 0, и аналогично, сигнал на шаге 3 компенсирует сигнал на шаге 2. В случае ZQC сигналы на шагах 0 и 2, 1 и 3 будут компенсировать друг друга соответственно.

Таблица П1. Значение фазы РЧ импульса и соответствующих фаз сигналов ZQC, SQC и DQC на каждом шаге фазового цикла.

Номер шага фазового цикла	Фаза РЧ импульса ($\Delta\varphi$)	Фаза ZQC ($\Delta p = 0$)	Фаза SQC ($\Delta p = 1$)	Фаза DQC ($\Delta p = 2$)
0	0°	0°	0°	0°
1	180°	0°	180°	360°
2	90°	0°	90°	180°
3	270°	0°	270°	540°

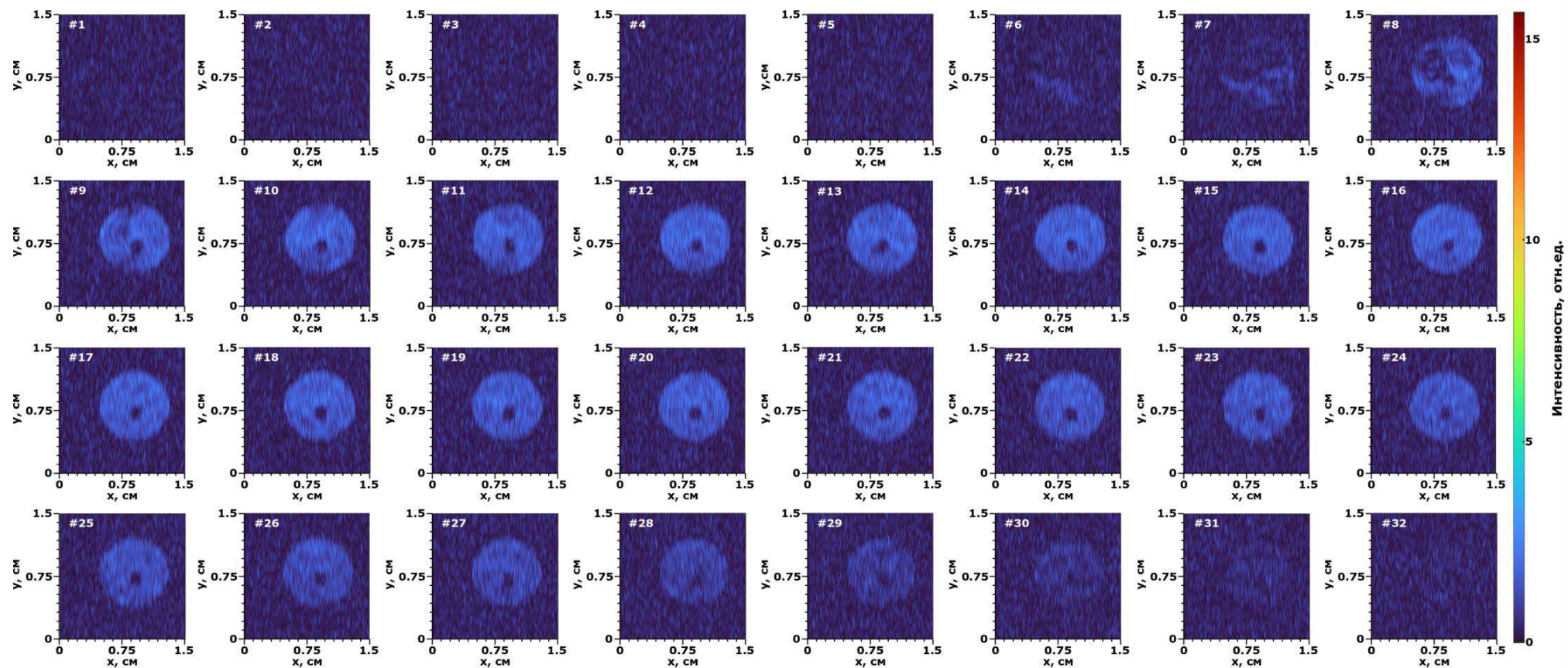


Рисунок П1. Проекция 2М срезов, полученные с помощью 3М ^1H МРТ гиперполяризованного пропана с использованием последовательности FLASH (количество усреднений 16, пространственное разрешение $1 \times 0,061 \times 0,93 \text{ мм}^3$, размер матрицы $32 \times 256 \times 16$, размер области регистрации $32 \times 15 \times 15 \text{ мм}^3$, время эха = 2,1 мс, время эксперимента ≈ 1 мин).

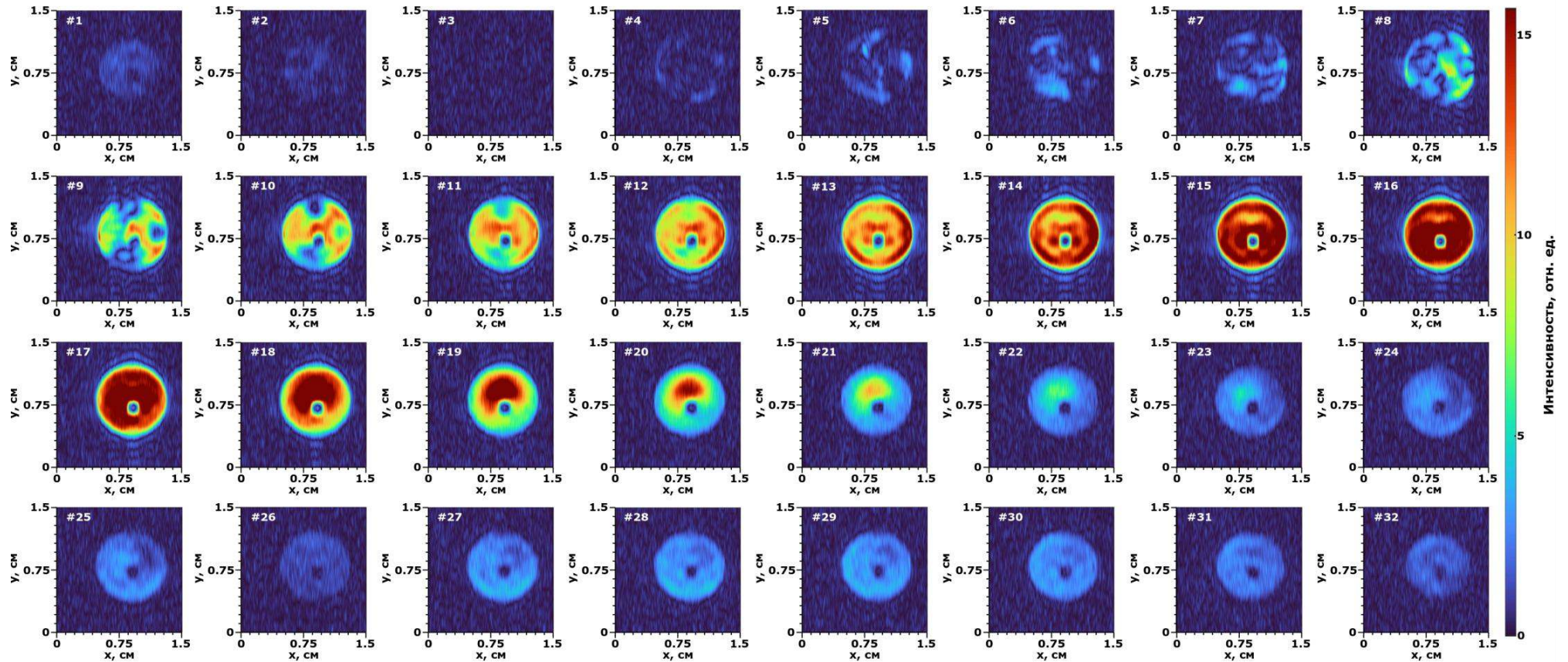


Рисунок П2. Проекция 2М срезов, полученные с помощью 3М ^1H МРТ гиперполяризованного пропана с предварительным использованием последовательности, преобразующей антифазный сигнал в синфазный (количество усреднений 16, пространственное разрешение $1 \times 0,061 \times 0,93 \text{ мм}^3$, размер матрицы $32 \times 256 \times 16$, размер области регистрации $32 \times 15 \times 15 \text{ мм}^3$, время эха = 2,1 мс, время эксперимента ≈ 1 мин).

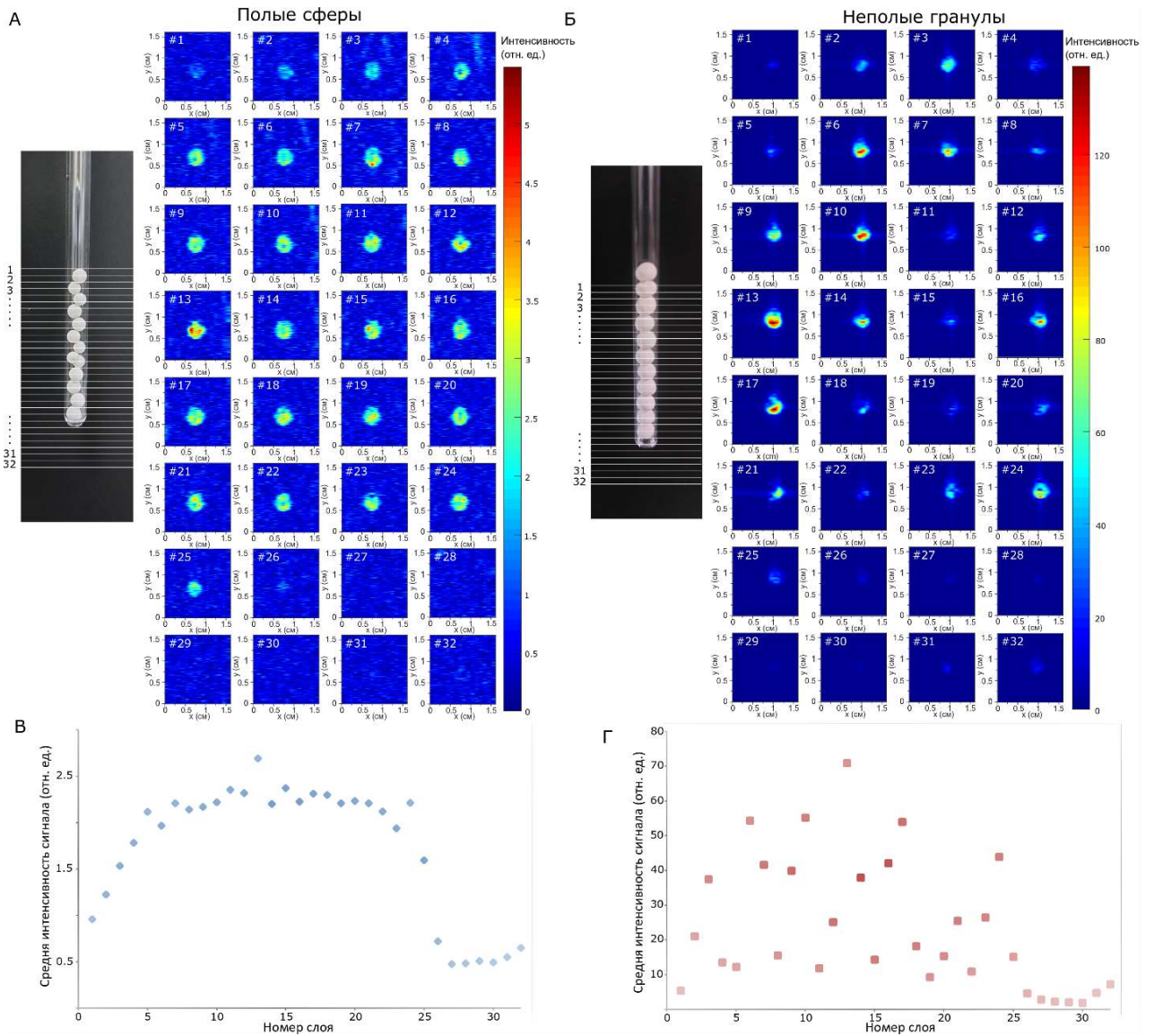


Рисунок П3. Фотографии и 2М срезы 3М МРТ ^1H 5-мм ампулы ЯМР, заполненной пропенем и полыми сферами (А) или неполыми гранулами (Б). Зависимости среднего значения интенсивности сигнала от номера среза 3М МРТ 5 мм ампулы ЯМР, заполненной пропенем и полыми сферами (В) или объемными шариками (Г).

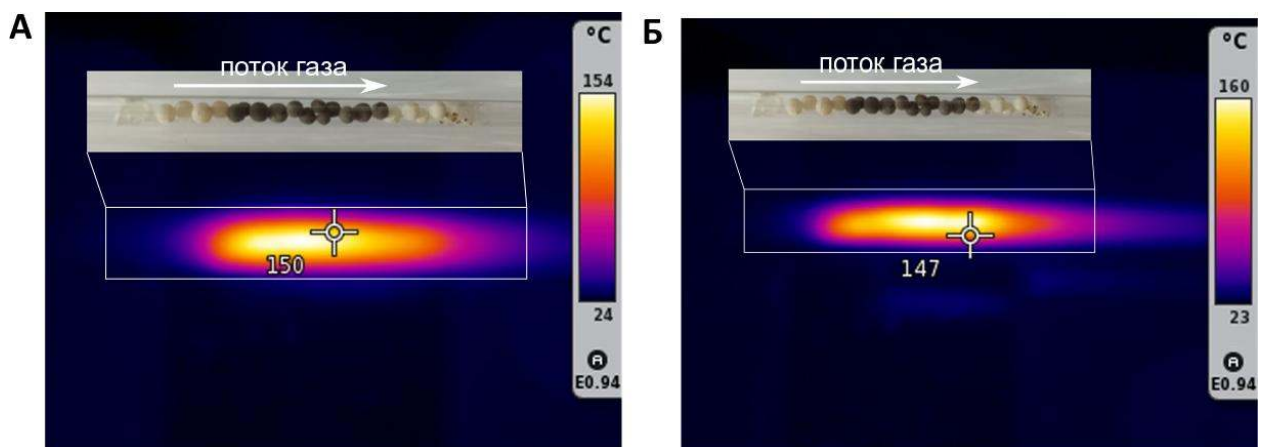


Рисунок П4. Фотографии каталитического реактора, заполненного полыми сферами из оксида алюминия. Темно-серые сферы в центре представляют собой Rh/hs- Al_2O_3 , а белые сферы по краям не содержат катализатора. Стрелкой указано направление потока газа в

реакторе. Инфракрасное термографическое изображение работающего реактора, полученное с помощью тепловизора Testo 869, показывает распределение температуры по слою катализатора при общей скорости потока $100 \text{ см}^3/\text{мин}$ (А) и $160 \text{ см}^3/\text{мин}$ (Б).

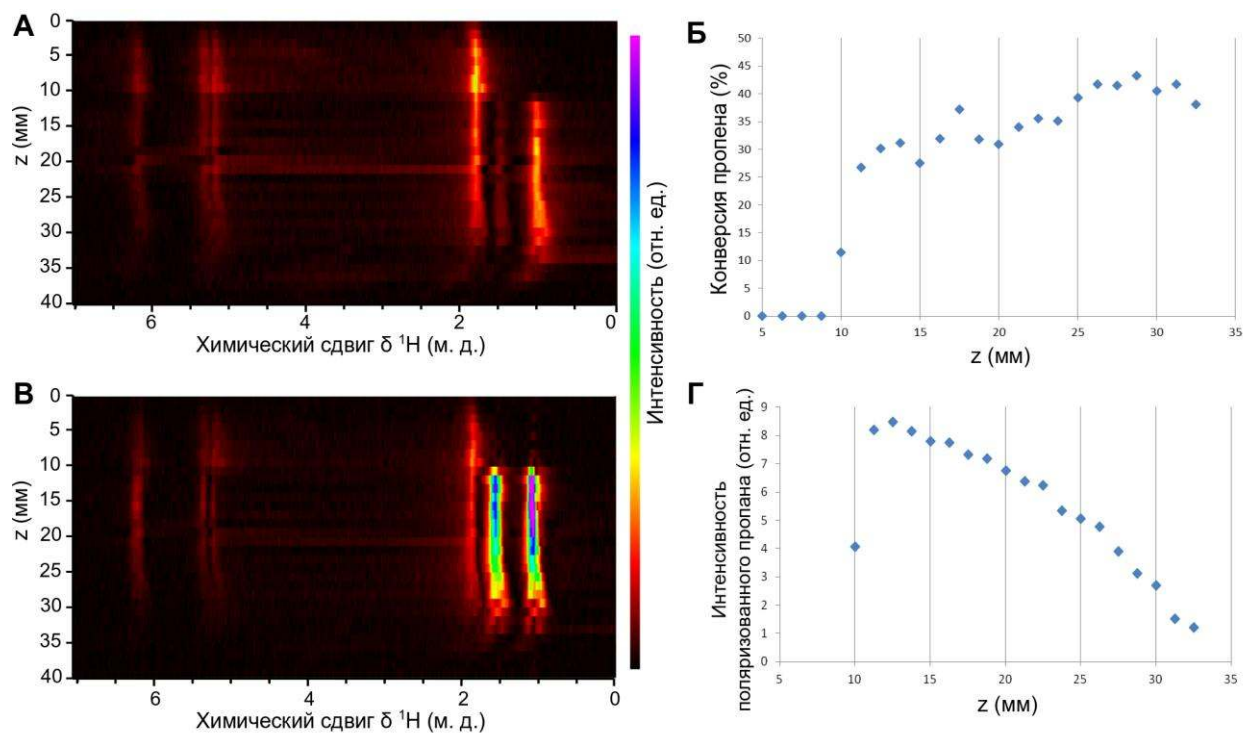


Рисунок П5. Псевдо-2М пространственно разрешенные спектры ЯМР ^1H , полученные в процессе гидрирования пропена с использованием н-Н₂ (А) и п-Н₂ (В) (молярное соотношение пропен:Н₂ составляет 1:1, общий расход составлял $100 \text{ см}^3/\text{мин}$). (Б) Профиль конверсии вдоль оси Z (вдоль оси реактора). (Г) Зависимость амплитуда сигнала ЯМР гиперполяризованного пропана от положения вдоль оси Z (усиление сигнала в начале слоя катализатора составляло около 12, а в конце — около 2).

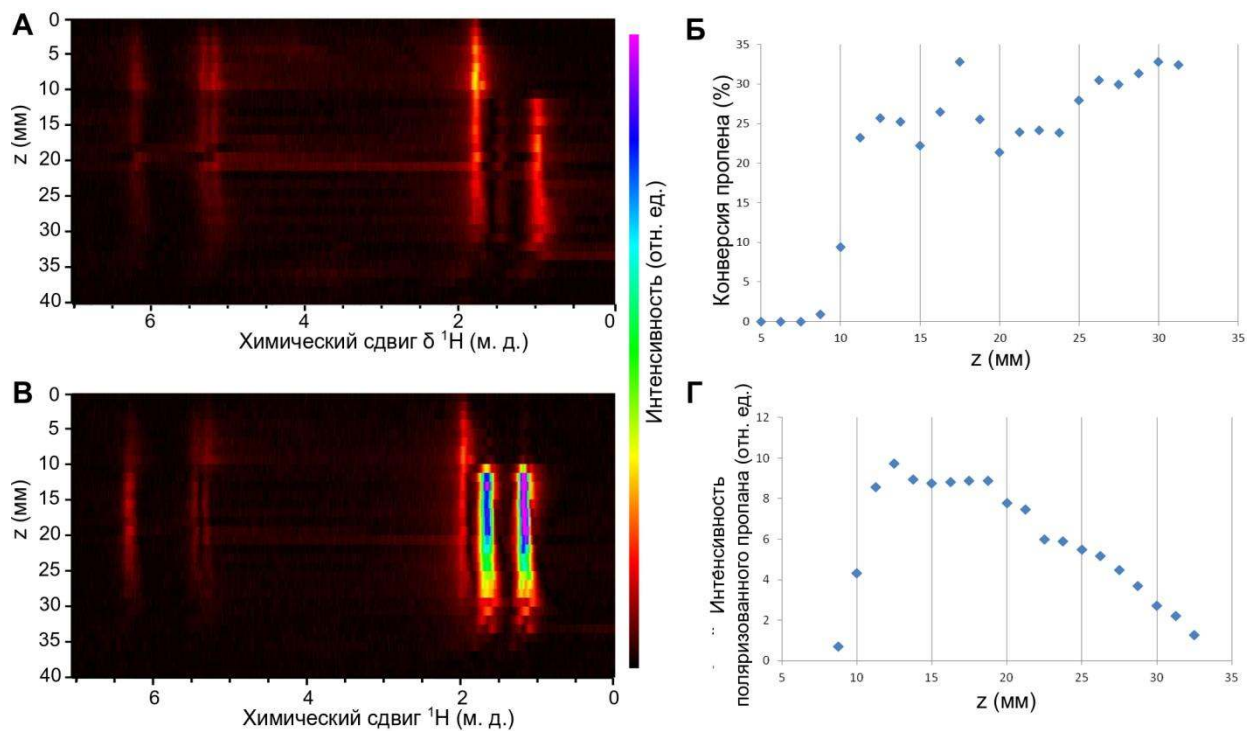


Рисунок П6. Псевдо-2М пространственно разрешенные спектры ЯМР ^1H , полученные в процессе гидрирования пропена с использованием $n\text{-H}_2$ (А) и $p\text{-H}_2$ (В) (молярное соотношение пропен: H_2 составляет 1:1, общий расход составлял $160 \text{ см}^3/\text{мин}$). (Б) Профиль конверсии вдоль оси Z (вдоль оси реактора). (Г) Зависимость амплитуда сигнала ЯМР гиперполяризованного пропана от положения вдоль оси Z (усиление сигнала в начале слоя катализатора составляло около 16, а в конце — около 4).

Нормировка интенсивности сигнала в селективной по химическому сдвигу МРТ

Был получен эталонный набор данных МРТ для потока пропана (скорость потока составляла $10 \text{ см}^3/\text{мин}$) через реактор, расположенный в той же геометрии, что и в экспериментах по гидрированию (Рисунок П3). Нормировка интенсивности сигнала ЯМР проводилась следующим образом: сначала определялся срез с максимальным сигналом на эталонном изображении. Затем значения интенсивности сигнала всех срезов на эталонном изображении делились на это максимальное значение, получая коэффициенты нормировки для каждого среза. После этого значения интенсивности сигнала в соответствующих срезах целевого изображения делились на эти коэффициенты. Эта процедура компенсировала вариации чувствительности датчика ЯМР вдоль оси Z и позволила провести более точный анализ пространственного распределения пропена и пропана в

экспериментах МРТ. Параметры сбора данных для эталонного набора данных были идентичны параметрам, использованным для селективной по химическому сдвигу пропана МРТ.

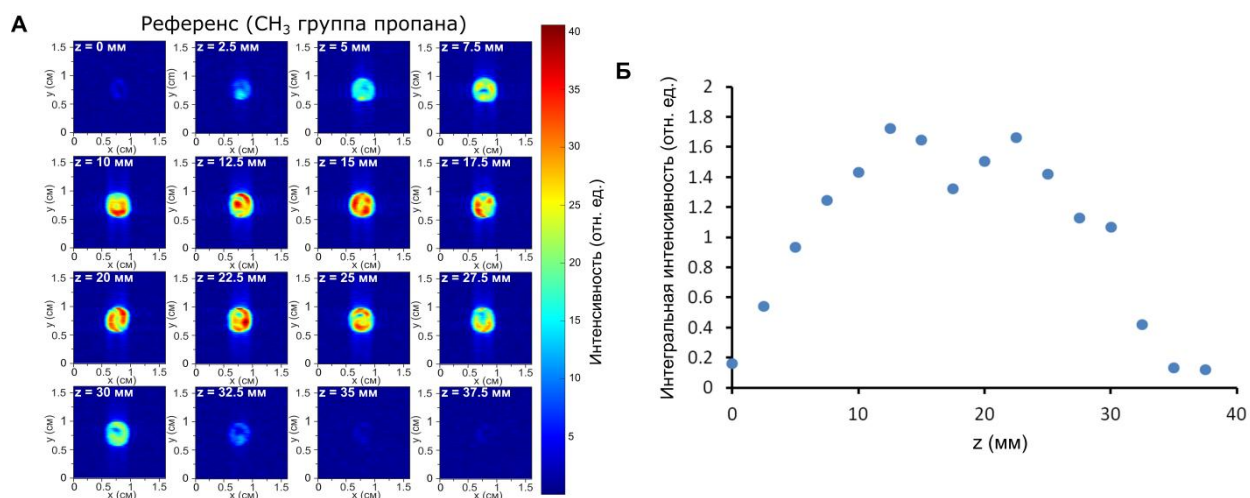


Рисунок П7. (А) Двумерные срезы селективной по химическому сдвигу CH_3 группы пропана МРТ ^1H , записанные при скорости потока $10 \text{ см}^3/\text{мин}$. (Б) Пространственная зависимость интегральной интенсивности вдоль оси Z для CH_3 группы пропана.