

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ
ИМ. Н.Н. СЕМЕНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

УДК 544.476.2

На правах рукописи

ГОРДИЕНКО ЮРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ НАНЕСЕННЫХ
W, Mn-СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ
В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА**

1.4.14 – кинетика и катализ

диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Синев Михаил Юрьевич

Москва 2023

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
1.1 Общая характеристика процессов каталитических окислительных превращений легких алканов.....	13
1.2 Окисление легких алканов в присутствии катализаторов, содержащих переходные металлы.....	27
1.3 Окислительная конденсация метана в присутствии Mn-содержащих и аналогичных им катализаторов	30
1.4 Синтез и модифицирование катализаторов и носителей в среде водных флюидов	38
2 ОСНОВНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ.....	43
2.1 Реактивы и материалы.....	43
2.2 Приготовление катализаторов	43
2.2.1 Метод пропитки по влагоемкости.....	44
2.2.2 Метод золь-гель синтеза.....	44
2.3 Исследования каталитических свойств	45
2.4 Методы исследования образцов	46
2.4.1 Метод рентгенофазового анализа	46
2.4.2 Сканирующая электронная микроскопия, совмещенная с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией.....	47
2.4.3 Термопрограммированная десорбция кислорода.....	48
2.4.4 Термопрограммированное восстановление	49
2.4.5 Дифференциальная сканирующая калориметрия in situ.....	49
2.4.6 Импульсная окислительно-восстановительная обработка.....	50

2.4.7 Метод комбинированного термического анализа – термогравиметрия-масс-спектрометрия	50
2.4.8 Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.....	51
2.5 Исследование химических процессов в среде водного флюида.....	52
2.5.1 Динамика массопереноса в объеме реакционного	52
2.5.2 Обработка предшественников катализатора в среде водных флюидов...	58
3 ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА	59
3.1 Фазовый состав и каталитические свойства системы NaWMn/SiO_2 и ее компонентов.....	59
3.2 Поведение системы NaWMn/SiO_2 в процессах восстановления и реокисления	60
3.3 Термопрограммированная десорбция кислорода	66
3.4 Последовательное импульсное окисление/восстановление	68
3.5 Термохимия реакционноспособного кислорода системы NaWMn/SiO_2	72
3.6 Термопрограммированное восстановление системы NaWMn/SiO_2 и ее компонентов и последующее реокисление	78
4 ХИМИЧЕСКИЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В W, Mn-СОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМАХ В ХОДЕ ПРОЦЕССА ОКМ	85
4.1 Каталитические свойства систем NaWMn/SiO_2 и $(\text{Na})\text{WMn}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	85
4.2 Зависимость фазового состава системы NaWMn/SiO_2 от условий предварительной обработки.....	86
4.3 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия нанесенных NaWMn -оксидных систем	87
4.4 Высокотемпературный рентгенофазовый анализ.....	92
4.4.1 Образец NaWMn/SiO_2	92

4.4.2 Образец NaWMn/ α -Al ₂ O ₃	95
4.5 Сканирующая электронная микроскопия образцов NaWMn/SiO ₂ и NaWMn/ α -Al ₂ O ₃	96
5 СИНТЕЗ И МОДИФИЦИРОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ И КРЕМНЕЗЕМНОГО НОСИТЕЛЯ В СРЕДЕ ВОДНОГО ФЛЮИДА	102
5.1 Формирование фазового состава кристаллического SiO ₂ при обработке аморфных предшественников в сверх- и субкритических водных флюидах....	103
5.2 Структурирование и фазообразование в силикагеле под действием водного флюида различной плотности.....	112
5.3 Структура катализаторов, полученных на основе образцов SiO ₂ , обработанных водным флюидом различной плотности	116
5.4 Каталитические свойства образцов NaWMn/SiO ₂ , полученных на основе образцов силикагеля, прошедших различную предварительную обработку в среде водного флюида	119
5.5 Заключение к главе 5	122
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	124
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	125

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

БЛ – базовая линия

ВФ – водный флюид

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ДТП – детектор по теплопроводности

ЗГ – золь-гель

ЛА – легкие алканы

ОДА – окислительное дегидрирование алканов

ОКА – окислительный крекинг алканов

ОКМ – окислительная конденсация метана

ОСЧ – особо чистое химическое вещество

ПАВ – поверхностно-активное вещество

ПВ – пропитка по влагоемкости

РЗЭ – редкоземельные элементы

РФА – рентгенофазовый анализ

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

СК – сверхкритический

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТГА-МС – термогравиметрический анализ с масс-спектрометрией

ТПВ – термопрограммированное восстановление

ТПД-О₂ – термопрограммированная десорбция

ТПО – термопаровая обработка

ЩЗЭ – щелочноземельные элементы

ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Гетерогенные катализаторы являются материалами, имеющими широкое практическое применение. На основе каталитических процессов производится около 90% продукции химической и родственных ей отраслей промышленности (фармацевтической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей и др.) и функционируют многие технологии защиты окружающей среды.

Большинство используемых гетерогенных катализаторов являются композиционными материалами, включающими компоненты различной химической природы и сложно взаимодействующие между собой. В достижении оптимального сочетания свойств катализаторов ключевыми факторами являются как обеспечение нужного состава композита (химического, фазового), так и его тонкая "настройка": размеры частиц компонентов, их взаимное расположение и морфологические особенности системы на разных уровнях (от атомного до макроскопического). Создание перспективных с точки зрения практического применения катализаторов требует знания основных черт механизма каталитического действия – последовательности химических реакций, приводящих к превращению исходных реагентов в целевые и побочные продукты, сопровождающих их физических процессов, роли различных компонентов материала в указанных процессах и влияния их концентраций и взаимного расположения в структуре композита на его функционирование и множества иных факторов.

Важной задачей промышленного развития является оптимальное использование углеводородного сырья не только для производства энергии, но и для получения широкого спектра продукции органического и нефтехимического синтеза. В значительной мере в основе технологий такого рода лежит получение наиболее крупнотоннажных полупродуктов, в первую очередь, легких олефинов – этилена, пропилена и их гомологов, которые традиционно получают в промышленности в ходе энергозатратных процессов крекинга и пиролиза углеводородов нефти и "жирных" компонентов (парафины C_{2+}) природного и

попутных нефтяных газов. Однако на протяжении нескольких десятилетий повышенное внимание научного и технологического сообщества привлекает возможность получения низших олефинов в процессах парциального окисления не нефтяного сырья, а, например, из компонентов природного газа по реакциям окислительной конденсации метана (ОКМ), окислительного дегидрирования алканов C_{2+} (ОДА) и окислительного крекинга алканов C_{3+} (ОКА). Несмотря на то, что интенсивные исследования и разработки технологий на основе этих процессов ведутся практически во всех основных индустриальных и во многих развивающихся странах, до настоящего времени нет примеров их промышленной реализации. Одной из основных причин этого является отсутствие эффективных и долговечных катализаторов.

Системы $MWMn/SiO_2$ (M – щелочной металл) являются наиболее эффективными катализаторами из описанных в литературе для процесса ОКМ и проявляют высокую (до 100%) селективность в процессе окислительного дегидрирования этана. При этом к началу данного исследования в литературе отсутствовала единая точка зрения на механизм их каталитического действия, результаты различных опубликованных исследований противоречили друг другу. Данные о фазовом составе, структуре и окислительно-восстановительных свойствах этих систем рассматривались без привязки к функционированию в условиях каталитического процесса и к кинетике протекающих в системе реакций. Соответственно, отсутствовали обоснованные подходы к оптимизации катализаторов этого типа и их адаптации к возможным вариантам аппаратного оформления реакторного узла в технологических процессах, основанных на окислении компонентов природного газа.

В данной работе основное внимание сосредоточено именно на связи химического и фазового состава систем $MWMn/SiO_2$ с протеканием окислительно-восстановительных превращений и кинетическими особенностями процессов окисления легких алканов (ЛА). На основе полученные данных разработан подход к оптимизации каталитических свойств путем обработки предшественников катализаторов $NaWMn/SiO_2$ в среде водных флюидов (ВФ).

Работа выполнена в рамках научного направления, связанного с исследованиями механизмов окислительных превращений ЛА, механизмов каталитического действия материалов различного состава в этих процессах и с разработкой подходов к оптимизации их каталитических и эксплуатационных характеристик.

Цель и задачи исследования. Целью работы является раскрытие основных черт механизма каталитического действия нанесенных NaWMn-оксидных катализаторов и оптимизация их каталитических свойств. Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

1. установить связь каталитических свойств смешанной оксидной системы NaWMn/SiO₂ в процессе окислительной конденсации метана с ее составом, роль отдельных компонентов в ее формировании и основные закономерности их взаимодействия в ходе каталитического процесса;

2. выявить пути активации кислорода и механизм окислительно-восстановительных превращений в активном компоненте катализатора NaWMn/SiO₂;

3. оценить возможности обработки в около- и сверхкритических водных флюидах предшественников каталитической системы NaWMn/SiO₂ и ее носителя как метода синтеза и модифицирования катализатора процесса ОКМ.

Научная новизна. В диссертации получен ряд новых научных результатов.

Выявлены основные черты механизма синергетического взаимодействия нанесенных компонентов и носителя сложных оксидных систем MWMn/SiO₂ (M – щелочной металл) в ходе процесса ОКМ.

Установлено наличие двух форм активного связанного кислорода и различие в их реакционной способности в отношении водорода и метана.

Определены основные окислительно-восстановительные превращения в катализаторах MWMn/SiO₂ в процессе окисления метана в присутствии расплава, содержащего компоненты нанесенных соединений, и роль носителя в обеспечении оптимального осуществления каталитического цикла.

Впервые продемонстрирована возможность варьирования структуры и каталитических свойств сложных нанесенных оксидных систем в реакциях окисления ЛА путем обработки их предшественников в среде ВФ.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные данные о соотношениях "состав – структура – свойства" для систем $MW\text{Mn}/\text{SiO}_2$ (M – щелочной металл), а также о закономерностях формирования их структуры в ходе синтеза позволяют определить пути их дальнейшей оптимизации в качестве катализаторов окислительных превращений ЛА.

На основании проведенных исследований по обработке предшественников катализаторов и носителей в среде ВФ получен образец катализатора $\text{NaWMn}/\text{SiO}_2$, имеющий более высокую эффективность (соотношение активность/селективность) в процессе ОКМ по сравнению с образцами того же состава, синтезируемыми традиционными методами (пропитка носителя солями-предшественниками, золь-гель синтез) и др.

Методы исследований. Общий методический подход к решению сформулированных задач в рамках достижения поставленной цели работы заключался в экспериментальном исследовании каталитических свойств систем различного качественного и количественного состава, полученных различными методами, в сочетании с инструментальными методами определения их структурных и морфологических характеристик, состояния и пространственного распределения отдельных компонентов, свойств и реакционной способности связанного кислорода. На основании полученных экспериментальных данных устанавливались соотношения "состав – структура – свойства" и строились модели поведения смешанных оксидных систем как катализаторов процесса ОКМ.

В работе использовался традиционный метод исследования каталитических свойств – проведение газофазной реакции окисления метана с хроматографическим анализом реакционной смеси.

Реакционная способность связанного кислорода исследовалась методами термодесорбции и восстановления смешанного оксида метаном и водородом в

проточном и импульсном режимах с анализом продуктов методом масс-спектрометрии и с одновременным измерением теплового эффекта методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Для определения структуры исследуемых систем, их свойств и состояния компонентов использованы следующие инструментальные методы:

- рентгенофазовый анализ (РФА), в том числе высокотемпературный и с обработкой образцов в различных газовых средах;
- сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) с элементным анализом методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС);
- термопрограммированная десорбция кислорода (ТПД- O_2);
- дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) *in situ*, в том числе с анализом продуктов методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии;
- рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС);
- комплексный термический анализ (термогравиметрия совмещенная с дифференциальным термическим анализом – ТГ/ДТА).

Для проведения обработки предшественников катализаторов и носителей в ВФ использовались автоклавы высокого давления различной конструкции.

Положения, выносимые на защиту. На защиту выносятся:

1. Каталитические свойства образцов, содержащих нанесенные на SiO_2 и Al_2O_3 отдельные компоненты NaWMn-оксидной системы и их комбинации, при окислении метана определяются возможностью протекания окислительно-восстановительного цикла и способностью носителя обеспечить его за счет оптимального взаимодействия нанесенных компонентов.

2. В активном окисленном состоянии система NaWMn/ SiO_2 содержит две формы реакционноспособного кислорода, но только одна из них – относительно короткоживущая – участвует в стационарной каталитической реакции окисления метана.

3. В процессе окислительной конденсации метана окислительно-восстановительный каталитический цикл протекает с участием расплава на основе вольфрамата натрия и связан с превращением $Mn_2O_3 \leftrightarrow MnWO_4$.

4. В процессе окислительной конденсации метана катализаторы NaWMn/SiO_2 на носителе, прошедшем термopаровую обработку в водном флюиде при температурах ниже критической, существенно превосходят по активности и селективности образец того же состава на исходном необработанном носителе.

Степень достоверности полученных результатов. Достоверность полученных экспериментальных результатов опирается на использование комплекса современных приборов и воспроизводимость массива данных, полученных с использованием базовых методов физико-химического анализа.

Личный вклад автора. Автор участвовал на всех этапах работы: в обсуждении стратегии исследований и проведения конкретных экспериментов, в обработке и обсуждении их результатов, в сборе и анализе литературы и в написании статей. Ряд докладов на научных конференциях был представлен лично автором. Им готовились образцы катализаторов и их предшественников и исследованы каталитические свойства полученных систем. Он лично проводил исследования методами РФА, ДСК, ТПД- O_2 , участвовал в исследованиях методом СЭМ-ЭДС и готовил образцы для исследования всеми использованными методами.

Автором созданы и модифицированы установки для исследования каталитических свойств различного масштаба (от лабораторных до укрупненных), оборудование для проведения исследований методами ТПД- O_2 и ДСК *in situ*, а также автоклавы и их оснастка для обработки катализаторов и их предшественников в среде ВФ.

Апробация результатов. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на: III Всероссийской научной конференции (с международным участием) "Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов" (Плес, Россия 2018); Международной школе-конференции "5th International School-Conference on Catalysis For Young Scientists Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level" (Москва, Россия 2018); X Научно-практической конференции "Сверхкритические флюиды (СКФ):

фундаментальные основы, технологии, инновации" (Ростов-на-Дону, Россия 2019); Пятом междисциплинарном научном форуме с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии" (Москва, Россия 2019); IV Российском конгрессе по катализу "РОСКАТАЛИЗ" (Казань, Россия 2021); XXIV International Conference on Chemical Reactors (ChemReactor-24) (Милан, Италия – Новосибирск, Россия 2021); 2nd International Conference on Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis (RKMC 2021) (Будапешт, Венгрия 2021).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 7 печатных работ, в том числе 7 работ в рецензируемых научных изданиях, рекомендуемых ВАК.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, формулировки основных результатов и выводов, списка сокращений и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 146 страницах и содержит 30 рисунков, 9 таблиц и библиографию из 192 наименований.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Общая характеристика процессов каталитических окислительных превращений легких алканов

К легким алканам (ЛА) можно отнести органические соединения класса парафинов, являющиеся газообразными веществами при нормальных условиях, т.е. пять предельных углеводородов – метан, этан, пропан, н-бутан и изобутан. Они не только являются наименее реакционноспособными органическими соединениями, но и модельными веществами с точки зрения последовательного появления в их ряду С–Н-связей различных типов. Так, если в молекуле метана присутствует четыре равноценных первичных С–Н-связи, то в молекуле этана все шесть С–Н-связей уже являются вторичными, а в молекуле пропана – 6 вторичных и 2 третичные С–Н-связи. Связи С–Н в молекуле н-бутана качественно те же, что в молекуле пропана, а в молекуле изобутана наряду с 9 вторичными присутствует одна третичная С–Н-связь, характеризующаяся относительно более высокой реакционной способностью по сравнению со всеми указанными выше. Кроме того, начиная с молекулы пропана в ряду алканов появляется принципиальная возможность распада (например, в процессе крекинга) молекулы по С–С-связи на две стабильные молекулы углеводородов (метана и этилена), а для н-бутана – образования диеновых углеводородов с сопряженными двойными С=Н-связями. В этом же ряду последовательно нарастает возможность образования промежуточных реакционноспособных соединений (интермедиатов), образование и превращение которых определяет скорость и направление химических реакций различных типов, в том числе – каталитических. Все это позволяет рассматривать каталитические превращения ЛА как самостоятельное направление исследований. В силу того, что в число возможных продуктов окисления ЛА входит весьма большое количество веществ (непредельные углеводороды, спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и иные функциональные соединения), химия ЛА оказывается важным направлением и с точки зрения практики.

Ввиду обширности области каталитических превращений ЛА, в данном обзоре ограничимся процессами окисления ЛА, основными целевыми продуктами которых являются непредельные углеводороды, в первую очередь – этилен. Эта группа процессов включает реакции ОКМ, окислительного дегидрирования алканов C_{2+} (ОДА) и окислительного крекинга алканов C_{3+} (ОКА). Рост интереса к ним инициировало появление двух публикаций сотрудников компании Union Carbide, вышедших в конце 70-х и начале 80-х годов XX века [1,2]. В первой из них были описаны каталитические системы, позволяющие селективно проводить процессы окислительного дегидрирования и парциального окисления ЛА C_{2+} . За публикацией [2] последовал лавинообразный поток работ, посвященных изучению процесса ОКМ, а затем – и родственных ему высокотемпературных процессов ОДА. Тогда же наметились основные направления исследований по этим процессам, которые можно условно разделить на научные и практические. Важно отметить, что одной из главных задач был подбор катализаторов: вначале – методом перебора возможных "кандидатов", затем – направленный поиск и синтез на основе формирующихся представлений о механизме как самих целевых процессов, так и каталитического действия материалов различного состава. Результаты, полученные на раннем этапе исследования процесса ОКМ и родственных ему, отражены в многочисленных обзорах и монографиях [3–21].

Как уже отмечено выше, ЛА являются наименее реакционноспособными из органических соединений по той причине, что в составе их молекул отсутствуют специфические реакционные центры (кратные связи, ароматические кольца, функциональные группы), по которым эти молекулы могли бы быть активированы другими реагентами или активными частицами, включая активные центры катализаторов. Единственным вариантом является разрыв связей – С–Н для всех ЛА и С–С – для соединений C_{2+} . Исходя из стерических соображений, наиболее вероятным вариантом активации молекул ЛА является разрыв С–Н-связей, присутствующих во всех этих соединениях.

С точки зрения общей характеристики реакционной способности ЛА представляет интерес проведенный в [12] анализ затрат энергии, необходимой для

осуществления различных механизмов активации молекул ЛА – гомолитического и двух типов гетеролитического – разрывов С–Н-связи (см. таблицу 1).

Эти процессы можно условно назвать "одноцентровыми", т.к. для их осуществления формально требуется наличие единичного реакционного центра, обладающего высоким сродством к атому водорода в различных состояниях –

Таблица 1. Возможные процессы активации молекул алканов

Тип процесса активации	Выражение для E_{ex}	Уравнение элементарной реакции
Гомолитическая диссоциация С–Н-связи	D_{R-H}	$[O]_s + RH \rightarrow [OH]_s + R^\bullet$ (1)
Гетеролитическая диссоциация С–Н-связи на сильном основном центре	$D_{R-H} + I_H - I_R$	$[O^{2-}]_s + RH \rightarrow [O^{2-} \cdots H^+]_s + R^-$ (2)
Гетеролитическая диссоциация С–Н-связи на Льюисовском кислотном центре	$D_{R-H} + I_R - I_H$	$[M^{n+}]_s + RH \rightarrow [M^{n+} \cdots H^-]_s + R^+$ (3)
Ионизация молекулы алкана	$I_{RH} - I_{[h^+ \cdots e^-]}$	$[h^+] + RH \rightarrow [h^+ \cdots e^-] + RH^+$ (4)
Синхронный отрыв двух атомов водорода	$\Delta H_f(\text{олефин}) - \Delta H_f(\text{алкан})$ (нижняя оценка)	$M^{n+} \cdots O^{2-} + C_n H_{2n+2} \rightarrow$ $\rightarrow [M^{n+} \cdots H^{\delta-} \cdots C_n H_{2n} \cdots H^{\delta+} \cdots O^{2-}] \rightarrow$ $\rightarrow M^{n+} \cdots O^{2-} + C_n H_{2n} + H_2$ (5) $M^{n+} \cdots O^{2-} + C_n H_{2n+2} \rightarrow$ $\rightarrow [M^{n+} \cdots H^{\delta-} \cdots C_n H_{2n} \cdots H^{\delta+} \cdots O^{2-}] \rightarrow$ $\rightarrow M^{(n-2)+} \cdots [\cdot] + C_n H_{2n} + H_2 O$ (6)

$[O]_s$ – сильный окислительный центр, обладающий высоким сродством к атому водорода; $[O^{2-}]_s$ – поверхностный ион кислорода решетки оксида – Льюисовский основной центр; $[\cdot]$ – кислородная вакансия; $[M^{n+}]_s$ – поверхностный ион металла решетки оксида – Льюисовский кислотный центр; $[h^+]$ – дырочный центр; $[h^+ \cdots e^-]$ – захваченный электрон; D_{A-B} – энергия гомолитической диссоциации соответствующей связи; I_X – потенциал ионизации соответствующей частицы; $\Delta H_f(i)$ – энтальпия образования соответствующего вещества

нейтрального атома, протона, либо гидрид-иона. Из приведенных в таблице 2 значений энергий разрыва C–H-связи по различным механизмам следует, что гомолитический разрыв является наименее энергозатратным из всех "одноцентровых".

В дополнение к этим процессам также рассматривается механизм одновременного ("концертного") отрыва двух атомов водорода от соседних атомов углерода с замыканием двойной связи C=C [22] и образованием молекулы олефина. При рассмотрении этого механизма следует отметить несколько важных обстоятельств. Ввиду относительно низких затрат энергии (одновременно связывается два атома водорода и образуется стабильная молекула олефина), по такому пути процессы могут протекать при относительно низких температурах (300–500°C). Именно такая активация исходных молекул реализуется в случае сложных VMoNb-оксидных катализаторов окислительного дегидрирования этана, впервые описанных в работе [1]. Однако на катализаторах этого типа метан практически не активируется [23]. Т.е. механизм реализуется только для молекул алканов C₂₊ (начиная с этана).

Наконец, реализация "концертного" механизма предполагает наличие в катализаторе более сложно (по сравнению с "одноцентровыми") организованных активных центров, включающих по меньшей мере два атома или группы атомов, способных в одном акте отрывать два атома водорода от молекулы ЛА. Очевидно,

Таблица 2. Затраты энергии на активацию молекул алканов в различных процессах

Молекула	Затраты энергии, кДж/моль				
	Реакции				
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)–(6)*
CH ₄	431	1630	1308	1250	–
C ₂ H ₆	410	1615	1183	1120	(137)
C ₃ H ₈	398	1609	1162	1078	(124)
n-C ₄ H ₁₀	393	1605	1154	1037	(115)
изо-C ₄ H ₁₀	389	1601	1120	1016	(~117.5)

* значения в скобках – нижняя оценка E_{ex}

именно по этой причине на таких катализаторах активация метана не происходит в силу стерических затруднений (требуется образование напряженного цикла в качестве переходного состояния).

Возвращаясь к "одноцентровым" процессам активации молекул ЛА следует также отметить, что их реализация не требует наличия сложно организованных активных каталитических центров или присутствия в составе катализатора элементов, способных к варьированию степени окисления в широких пределах, к координированию одновременно нескольких лигандов типа гидроксидов и алкоксидов и кислорода в форме $M=O$, что необходимо в случае "концертного" механизма. При этом сравнение энергетических характеристик показывает, что при гомолитическим разрыве связи $C-H$ с образованием свободного алкильного радикала требуется скомпенсировать в одном элементарном акте минимальное количество энергии при участии наиболее просто организованного активного центра, т.е. максимальна вероятность протекания процесса активации молекулы ЛА в одну элементарную стадию.

В целом, такой относительно простой анализ, выполненный на основе оценок энергозатрат в процессах активации молекул ЛА, позволяет разделить катализаторы, используемые в процессах их окислительных превращений, и сами эти процессы на низкотемпературные и высокотемпературные. В первом случае речь идет о катализаторах, позволяющих проводить процессы окислительного дегидрирования ЛА C_{2+} , их окислительный аммонолиз и парциальное окисление в кислородсодержащие соединения (уксусную и акриловую кислоту, малеиновый ангидрид) при относительно низких температурах (до $500^{\circ}C$). К этой группе можно отнести:

- катализаторы, созданные на базе описанных в [1] $VMoNb$ -оксидов и содержащие в своем составе атомы Te , Sb , W и другие модифицирующие добавки;
- содержащие Mo или W гетерополисоединения;
- $V-P$ -оксидные катализаторы, которые содержат, как правило, в качестве активной фазы пиррофосфат ванадила $(VO)_2P_2O_7$ [22,24,25].

На всех этих системах углеводород активируется по однотипному "концертному" механизму [22] либо через одновременный отрыв водорода и образование алкоксильной группы в координационной сфере многозарядных ионов M^{n+} ($M = V, Mo, W$ и др.) [26,27]. Отмеченный выше факт низкой реакционной способности метана в присутствии этих катализаторов [23] указывает на то, что активация молекул ЛА происходит тоже по "концертному" механизму.

Поскольку в рамках данной работы важны катализаторы превращения метана, как основного компонента природного газа, то далее речь пойдет о второй группе систем, на которых молекулы алкана активируются по «одноцентровому» механизму. Как показывают данные таблицы 2, гомолитический разрыв С–Н-связи с образованием свободного радикала в данном случае является наименее энергозатратным, что при прочих равных условиях является сильным аргументом в пользу активации молекул рассматриваемых соединений именно по «одноцентровому» механизму. Помимо всего прочего, на это указывают сопоставимые скорости превращения всех ЛА, включая метан, на катализаторах указанного типа, что не наблюдается в случае рассмотренной выше группы систем.

Заметим, что сделанный на основании энергетических оценок вывод подтверждается совокупностью имеющихся данных о механизме рассматриваемых высокотемпературных реакций каталитического окисления ЛА. Наиболее полно вопросы механизма и кинетики этих процессов отражены в недавнем обзоре [28]. Следуя ему, основные общие закономерности окислительных каталитических превращений ЛА и главные черты их механизма могут быть сформулированы следующим образом:

- ввиду высокой энергии химических связей в молекулах ЛА, процессы ОКМ, ОДА и ОКА протекают при высоких температурах (выше 700°C);
- целевые продукты (в первую очередь – низшие олефины) обладают более высокой реакционной способностью по сравнению с исходными ЛА, что заставляет при оптимизации процессов особое внимание уделять селективности;

- процессы ОКМ, ОДА и ОКА протекают по гетерогенно-гомогенному механизму, включающему первичное образование свободных радикалов при взаимодействии молекул реагентов с активными центрами поверхности катализаторов;

- первичным процессом активации молекулы ЛА является гомолитический разрыв связи С–Н, при котором образуется свободный алкильный радикал и поверхностная ОН-группа;

- первичным молекулярным продуктом процесса ОКМ является этан, который образуется в результате рекомбинации метильных радикалов, протекающей преимущественно гомогенно; этилен является продуктом окислительного дегидрирования этана, протекающего в условиях процесса ОКМ с более высокой скоростью, чем образование этана на тех же катализаторах;

- молекулы ЛА не адсорбируются на катализаторах рассматриваемых процессов, поэтому их активация поверхностными центрами происходит по ударному механизму;

- продукты превращений ЛА (как целевые, так и побочные) образуются в результате многочисленных реакций первичных и вторичных радикалов, протекающих как в объеме газовой фазы, так и с участием поверхностных активных центров;

- каталитические свойства различных материалов (почти исключительно – оксидов металлов) определяются присутствием в них активного кислорода, имеющего высокое сродство к атому водорода, т.е. способного образовывать поверхностную ОН-группу;

- активный кислород, присутствующий в катализаторе, должен быть относительно долгоживущим, чтобы обеспечить достаточную вероятность реакции с активируемыми молекулами ЛА при их соударении с поверхностью катализатора.

Одним из главных результатов исследований за прошедшие десятилетия является следующий: обсуждаемые процессы с различной степенью эффективности могут протекать в присутствии широкого круга оксидных систем

(простых и сложных оксидов, главным образом – непереходных металлов) с относительно низкой ($0.1\text{--}10\text{ м}^2/\text{г}$) удельной поверхностью. Основные их типы также обсуждаются в обзоре [28]:

(1) оксиды щелочноземельных металлов, модифицированные ионами щелочных металлов с близкими (или меньшими) ионными радиусами [29–31];

(2) оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ), а также смешанные оксиды РЗЭ и щелочноземельных элементов (ЩЗЭ) [32–43] и их оксидные соединения с другими элементами, например, титанаты [44,45];

(3) сложные оксиды, содержащие в своем составе оксид марганца; модифицирование таких систем ионами щелочных металлов позволяет увеличить селективность по C_2 -углеводородам [46–51].

Последняя группа представляет наибольший интерес с точки зрения данной работы, поскольку именно к ней можно отнести также и катализатор NaWMn/SiO_2 . Он был впервые описан в работах [52,53] и на данный момент является наиболее эффективным из описанных в литературе с точки зрения селективности и достигаемого выхода C_2 -углеводородов. Кроме того, по некоторым данным он также характеризуется высокой стабильностью во времени при работе в реакционной среде процесса ОКМ. Именно по этим причинам система NaWMn/SiO_2 была выбрана в качестве объекта исследований в данной работе.

В целом, на основании имеющейся литературы можно констатировать, что низшие олефины, в первую очередь – этилен, являющиеся основными полупродуктами органического и нефтехимического синтеза, можно получать в процессах окислительной конверсии ЛА в присутствии гетерогенных катализаторов. Также важно отметить, что для всех классов систем, являющихся эффективными катализаторами этих процессов, показана возможность их проведения в режиме попеременного восстановления – реокисления, в котором продукты превращения ЛА образуются при взаимодействии исходных соединений с окисленной формой твердого "контакта". Это означает, что в рассматриваемых системах присутствуют активные формы кислорода, способные

активировать молекулы ЛА. Вопрос об активных центрах оксидных катализаторов высокотемпературного окисления ЛА подробно рассмотрен в обзоре [28]. Здесь же кратко отметим, что в качестве активных форм кислорода в литературе рассматриваются:

- анион-радикальные центры $[O^{\bullet-}]$, которые могут возникать в оксидах с широкой запрещенной зоной MgO, оксиды ЩЗЭ и РЗЭ в результате облучения, термической активации и при модифицировании катионами металлов с более низкой степенью окисления по сравнению с катионами "материнского" оксида (например, в системах Li/MgO и Mg-NdO_x) [29–31,40,54,55];

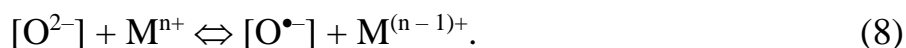
- пероксид-ионы $[O_2^{2-}]$, присутствующие в оксидах, содержащих ионы щелочных, щелочноземельных и возможно – редкоземельных элементов [56–62];

- анионы кислорода решетки $[O^{2-}]$, связанные непосредственно с катионами металла, относительно легко меняющего степень окисления, например, Pb [63,64], Bi [65–67] и/или переходного (Mn, Pr и др.) [46–51,68].

При всех различиях между оксидными системами, содержащими центры перечисленных типов, и между самими этими центрами, нельзя исключить того, что в ключевом элементарном процессе активации молекулы ЛА типа (1) (см. таблицу 1) участвует одна и та же форма анион-радикала $[O^{\bullet-}]$. Как показано в [28], факт активации метана с образованием этана в присутствии пероксидов [56], как и спектроскопические свидетельства существования в катализаторах ОКМ пероксид-ионов [59], не могут быть однозначным доказательством непосредственного участия иона $[O_2^{2-}]$ в элементарном акте отрыва атома водорода от молекулы алкана. Причина состоит в том, что энергия связи O–O в пероксид-ионе такова (≈ 146 кДж/моль), что она предполагает существенный сдвиг вправо равновесия



при типичных температурах ОКМ. Аналогично, регулярные ионы кислорода решетки оксидов $[O^{2-}]$ могут превращаться в анион-радикалы $[O^{\bullet-}]$ в результате переноса электрона на катион



Возникновение под действием γ - и УФ-облучения центров $[\text{O}^{\bullet-}]$, способных активировать ЛА, в MgO [54] и в силикагеле, допированном ионами V^{5+} и Mo^{6+} [69], доказано методами ЭПР и оптической спектроскопии. Процессы типа (8) могут протекать и за счет термической активации при достаточно высоком сродстве к электрону иона M^{n+} , что имеет место в случае оксидов, содержащих ионы переходных или относительно легко восстанавливаемых металлов (Pb, Bi). На данный момент, однако, это лишь предположение, которое может быть подтверждено, либо опровергнуто с использованием сложных экспериментальных методик *in situ*, либо расчетов высокого уровня точности и достоверности.

Еще одно важное соображение связано с энергией связи кислорода с решеткой оксида. Экспериментально показано [70–72] и подтверждено кинетическими расчетами, основанными на термодимических данных [73–75], что стадии восстановления и реокисления могут протекать по-разному в зависимости от величины энергии связи кислорода с решеткой оксида $D_{[\text{O}]}$. Традиционно считалось, что восстановление оксида водородом или органическими соединениями происходит с удалением из него кислорода и образованием воды в качестве одного из продуктов. Однако при достаточно высокой величине $D_{[\text{O}]}$ (что имеет место, например, в случае смешанных оксидов металлов Ia и IIa групп и РЗЭ типа Li/MgO и Mg-NdO_x), образование воды на стадии восстановления не происходит. В этом случае она образуется на стадии реокисления в результате последовательности реакций с участием молекул кислорода и H_2O_2 , а также свободных радикалов OH^{\bullet} и HO_2^{\bullet} . Эти два механизма будут дополнительно рассмотрены ниже.

В условиях попеременного процесса восстановления-реокисления возможен также более сложный сценарий, заключающийся в том, что в ходе восстановления атомы водорода накапливаются в объеме решетки оксида в виде OH-групп, после чего происходит гораздо более медленный (по сравнению с поглощением водорода) процесс выделения воды [76]. Следует отметить, что в случае

катализаторов рассматриваемых здесь процессов протекание их восстановления по такому механизму на данный момент не зафиксировано.

Возвращаясь к окислению метана, следует подчеркнуть, что уже на самом раннем этапе исследования процесса ОКМ было показано [2,77,78], что он может протекать в отсутствие кислорода в газовой фазе за счет запасаемого в твердом оксиде активного кислорода. При подаче метана происходит образование продуктов конденсации (этан, этилен) и окисления (воды и частично – оксидов углерода). В ряде случаев удается проводить такой процесс многократно с промежуточным восполнением запасенного в твердом оксиде кислорода реокислением его, например, молекулярным кислородом (воздухом). Близость условий и выходов продуктов в режимах стационарного катализа и попеременной подаче углеводорода и окислителя указывает на общность механизма, т.е. на протекание непрерывного (стационарного) каталитического процесса ОКМ по механизму попеременного окисления-восстановления активных центров.

В силу указанных кинетических особенностей и возможности осуществления процесса ОКМ в отдельном окислительно-восстановительном режиме в присутствии оксидных катализаторов, представляется возможным и целесообразным рассмотреть механизм процесса в целом как совокупности двух сопряженных циклов:

(1) активации исходного углеводорода и образования углеродсодержащих продуктов;

(2) активации окислителя и эволюции активного центра катализатора.

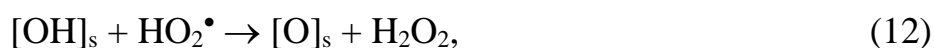
Такое рассмотрение иллюстрируется схемой, представленной на рисунке 1.

Все имеющиеся данные о кинетике и механизме образования продуктов высокотемпературного окисления ЛА – углеводородов различного строения, кислород-содержащих соединений, оксидов углерода – показывают, что на различных оксидных катализаторах "углеводородный" цикл протекает однотипно и может быть описан в рамках кинетической схемы, включающей одни и те же стадии с участием молекул, свободных радикалов и поверхностных центров в окисленном и восстановленном состоянии [3,4,7,12,13,73–75,79,80].

Что же касается "кислородного" цикла, то имеется ряд особенностей его осуществления на различных каталитических системах. Одной из причин этого является упомянутая выше возможность протекания реокисления активных центров по двум маршрутам [70–72] – через промежуточное дегидроксилирование:



и путем дегидрирования гидроксильных групп без образования кислородных вакансий с участием свободных радикалов:



То, какой именно механизм реокисления из этих двух реализуется, или в каком соотношении они сочетаются, определяется термодимическими характеристиками конкретного катализатора – энергией связи кислорода и

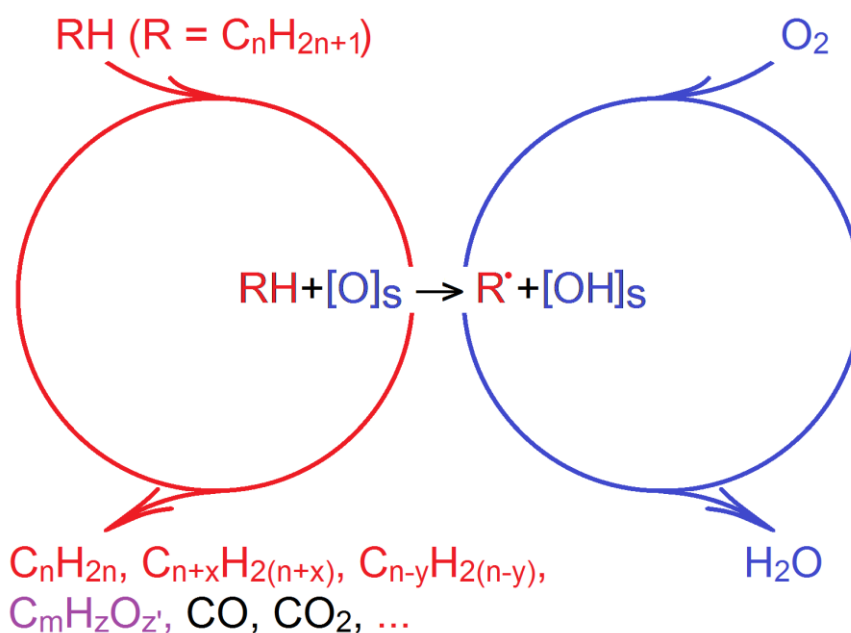


Рисунок 1. Схематическое изображение механизма активации реагентов и образования продуктов при окислении ЛА на оксидных катализаторах

энергией разрыва O–H-связи – и условиями реакции (в первую очередь – температурой и концентрацией воды в реакционной смеси) [70,71].

Простейшая кинетическая модель процессов, протекающих через попеременное окисление и восстановление активных центров, впервые была сформулирована Марсом и ван-Кревеленом [81], поэтому стадийный окислительно-восстановительный механизм ассоциируется с именами этих исследователей. "Классическая" схема процесса, протекающего по механизму Марса-ван-Кревелена, может быть представлена совокупностью двух стадий:



Легко убедиться в том, что обе стадии в данной схеме не могут быть элементарными, т.е. они состоят из совокупности более простых стадий, включающих как перегруппировку химических связей в молекулах реагентов (окисляемого субстрата А и молекулярного кислорода) при образовании продукта (или продуктов) окисления, так и возможную перестройку твердого тела, по крайней мере в локальной области, из которой при восстановлении удаляется атом кислорода. Это означает, что окислительно-восстановительные процессы в материале, проявляющем каталитическую активность в окислении ЛА, являются частью каталитического превращения, а именно приводят к активации окислителя (например, кислорода) и регенерации активных центров.

Кроме того, если процесс окисления субстрата начинается со стадии типа (1), "классический" вариант механизма Марса-ван-Кревелена неявно предполагает, что стадия дегидроксилирования (9) является быстрой, т.е. за образованием поверхностных ОН-групп практически мгновенно следует образование воды и кислородной вакансии. Однако, как уже указывалось, в случае катализаторов ОКМ (и, соответственно, других процессов окисления ЛА) это условие реализуется далеко не во всех случаях. Здесь важно, что при протекании реокисления по механизму "окислительного дегидрирования" поверхностных ОН-групп кинетика процесса, включающего стадию восстановления (1) и стадии реокисления (11)–(14), будет описываться

уравнением типа Марса-ван-Кревелена. При этом если стадия (11) является лимитирующей при реокислении, то скорость реокисления пропорциональна давлению (концентрации) кислорода в первой степени. Экспериментальные исследования показывают [8–84], что кинетика процессов ОКМ и ОД этана действительно описывается уравнениями типа Марса-ван-Кревелена, в которых показатель степени при давлении (концентрации) кислорода равен 1, что противоречит "классическому" варианту схемы Марса-ван-Кревелена. Это связано с тем, что в условиях стационарного каталитического процесса концентрация воды в реакционной смеси высока; при этом равновесие реакции (9) смещается влево, в результате чего основным маршрутом реокисления становится "окислительное дегидрирование" поверхностных ОН-групп, т.е. совокупность процессов (11)–(14).

Здесь важно отметить, что реокисление по механизму "окислительного дегидрирования" представляет собой еще один узел сопряжения между циклами, изображенными на рисунке 1. Действительно, реакция (1) может протекать и в обратном направлении



где R^\bullet – свободный радикал (алкильный, алкоксидный, прероксидный, гидроксильный, атом H^\bullet и др.) или бирадикал (молекула O_2 , атом $\text{O}^{\bullet\bullet}$). Поэтому любой свободный радикал при соударении с поверхностной ОН-группой способен с той или иной эффективностью отрывать от нее атом водорода и регенерировать активный центр. Стадии типа (17) должны непременно включаться в полную кинетическую схему каталитического процесса, протекающего по гетерогенно-гомогенному механизму [73–75].

В целом, механизм процессов окисления ЛА на оксидных катализаторах можно с определенной условностью разделить на две составляющие – однотипный для всех катализаторов механизм образования углеродсодержащих продуктов и механизм каталитического действия оксидных материалов, обусловленный их химической индивидуальностью. Вторая составляющая определяется в основном окислительно-восстановительными процессами

превращения активных центров, а в случае Mn-содержащих (и родственных им – например, Pr- и Ce-содержащих) систем – химическими и фазовыми превращениями в активном компоненте, также сопровождающимися процессами окисления и восстановления. С высокой вероятностью протекание окислительно-восстановительных превращений в этих системах не ограничивается изменением локальной стехиометрии, но связано и с изменениями фазового состава соединений, в которые входит этот элемент. На то, что восстановление соединений марганца происходит с изменением фазового состава (например, может иметь место переход $Mn_2O_3 \leftrightarrow Mn_3O_4$), было отмечено еще в самых ранних работах [2,48]. Из этого следует, что механизм активации кислорода и цикл восстановления-реокисления нельзя рассматривать в локальном приближении с участием единичного активного центра. Более подробно имеющиеся данные об окислении ЛА в присутствии катализаторов, содержащих марганец, и родственных им систем рассмотрены ниже.

1.2 Окисление легких алканов в присутствии катализаторов, содержащих переходные металлы

Уже на самом раннем этапе исследования было показано [77], что наличие в оксиде элементов, обладающих выраженными окислительно-восстановительными свойствами, способствует повышению их эффективности в образовании целевых продуктов ОКМ при проведении процесса в режиме попеременного восстановления-реокисления. В настоящее время процессы парциального окисления такого типа продолжают привлекать большое внимание исследователей и разработчиков технологий. В англоязычной литературе они получили наименование Chemical Looping [85], которое можно перевести как "химическое циклирование". При этом в процессе ОКМ Mn-содержащие оксидные системы отмечены среди наиболее перспективных [2]. По имеющимся данным, именно с использованием такого рода систем в режиме попеременного окисления-восстановления были связаны первые попытки практической реализации процесса получения этилена из метана (см. упоминание создания

пилотной установки компанией Atlantic Richfield Co. в 1990-х годах в главе "Окислительная конденсация метана" монографии [85]).

Было также показано, что Mn-содержащие системы эффективны и в непрерывном каталитическом процессе (при одновременном присутствии метана и кислорода в реакционной смеси) [46–51]. Близкими свойствами обладает система, содержащая вместо марганца празеодим [68], также являющийся элементом, способным обратимо изменять степень окисления в оксидных соединениях (переходы $\text{Pr}^{3+} \leftrightarrow \text{Pr}^{4+}$). В дальнейшем, к Pr-содержащим системам интерес был утрачен ввиду более низких показателей и относительно меньшего содержания "активного" кислорода (за счет более высокого атомного веса Pr по сравнению с Mn).

Важно отметить, что Mn-содержащие системы активно ведут глубокое окисление органических соединений, включая ЛА. То же самое можно сказать о Ce- и Pr-содержащих системах в окислении метана [37]. Селективными в процессах ОКМ и ОД они становятся только при нанесении на оксидный носитель (оптимальным является SiO_2) и модифицировании щелочными солями различных кислот, среди которых на начальном этапе оптимальными считались фосфаты [47–51].

Все попытки заменить марганец в таких системах на соседние с ним переходные элементы (Cr, Fe, Co, Ni, Cu), способные менять степень окисления в оксидных соединениях, были безуспешными – получаемые катализаторы имеют чрезвычайно низкую селективность. Возможной причиной этого является то, что оксиды Fe, Co, Ni и Cu могут относительно легко восстанавливаться до состояния M^0 , на что указывают величины потенциалов ионизации этих элементов [86] и/или величины энергии связи кислорода в их низших оксидах, которые могут быть вычислены на основании теплот (энтальпий) их образования [87,88]. Ввиду того, что селективное образование целевых продуктов окислительных превращений ЛА, в первую очередь –олефинов, возможно только при избытке углеводорода в исходной смеси, реакционная среда в ходе катализа является восстановительной, что повышает вероятность существования соединений

переходных металлов в низшей степени окисления. Для таких элементов, как Fe, Co, Ni и Cu это состояние M^0 . При протекании процесса с образованием свободных радикалов в качестве первичных интермедиатов – продуктов активации молекул ЛА, наличие в системе даже небольшого числа частиц восстановленного металла может приводить к резкому снижению селективности ввиду сильной адсорбции радикалов и повышению вероятности глубокого гетерогенного окисления.

Восстановление Cr и Mn до состояния M^0 в условиях окисления ЛА, и даже в процессах попеременного окисления-восстановления, практически невозможно ввиду высокой энергии связи кислорода в низших оксидах (310 кДж/моль и 385 кДж/моль для Cr и Mn соответственно). При этом для хрома энергия связи кислорода при переходе $Cr^{3+} \leftrightarrow Cr^{4+}$ весьма низка, что приводит к повышению активности в глубоком окислении [89,90]. Что касается марганца, то энергия связи кислорода в оксидах при переходе $Mn^{2+} \leftrightarrow Mn^{3+}$ достаточно велика (196–465 кДж/моль), что способствует повышению селективности в парциальном окислении. Таким образом, в ряду переходных элементов первого ряда (III периода) именно в случае марганца достигается оптимальное соотношение между энергиями связи кислорода в оксидах, соответствующих двум низшим степеням окисления – Mn^{2+} и Mn^{3+} . Для других элементов, образующих ряды оксидов, подобные оксидам марганца (MO , M_3O_4 , M_2O_3 , M_2O_{3+n}), наблюдаются слишком низкие энергии связи кислорода либо в низших оксидах (Fe, Co, Ni, Cu), либо в следующих за ними по возрастанию степени окисления (Cr).

В определенном смысле аналогичны марганцу в этом отношении РЗЭ: церий и празеодим. В их низших оксидах (M_2O_3) энергия связи достаточно высока для того, чтобы они были практически невозстановимыми. При этом сумма первых 4-х потенциалов ионизации у атомов Ce и Pr (≈ 73.2 эВ и ≈ 76.5 эВ соответственно) существенно ниже, чем у La (≈ 85.8 эВ) [86], что определяет наличие стабильной степени окисления у этих РЗЭ в оксидных соединениях. Сочетание указанных факторов определяет возможность их использования наряду

с марганцем при создании достаточно селективных катализаторов парциального окисления ЛА, обладающих выраженными окислительно-восстановительными свойствами.

1.3 Окислительная конденсация метана в присутствии Mn-содержащих и аналогичных им катализаторов

Как уже было сказано, впервые катализаторы рассматриваемой группы $MW\text{Mn}/\text{SiO}_2$ (где М – щелочной металл) описаны (на примере системы $\text{NaWMn}/\text{SiO}_2$) в работах [45,46], которые привлекли большое внимание и стимулировали значительное число исследований этой и родственных ей систем. Обладая более низкой по сравнению с оксидами ЩЗЭ и РЗЭ активностью, эти системы обеспечивают наиболее высокий доказанный выход (около 20%) целевых продуктов (этилен + этан) из метана при максимально достижимой на данный момент селективности (до 80%). Имеется обширная литература по каталитическим свойствам, механизмам действия и структурным особенностям этой группы систем. Помимо исследований этих катализаторов различными методами с целью выяснения механизма их действия, предпринимались значительные усилия по модифицированию их состава для дальнейшего повышения эффективности и эксплуатационных характеристик. Накопленные за примерно 20-летний период данные суммированы в аналитическом обзоре [21], в котором наиболее подробно отражены следующие вопросы:

1. влияние состава и способа приготовления системы $\text{NaWMn}/\text{SiO}_2$ на каталитические свойства;
2. стабильность;
3. соотношения "структура – каталитические свойства";
4. активные центры и механизм процесса;
5. варьирование качественного состава:
 - замещение Mn, Na и W на другие элементы;
 - замена SiO_2 на другие носители;
 - введение добавок других элементов;
6. кинетические данные.

Кратко затронуты инженерные аспекты использования этой системы.

В последующие годы той же группой авторов из Технического университета Берлина продолжались исследования процесса ОКМ, в том числе – с использованием катализаторов NaWMn/SiO_2 . В частности, изучено влияние типа исходного кремнеземного носителя на каталитические свойства композита [91–95]. С точки зрения настоящей работы особый интерес представляют публикации [96–98], в которых рассматривается использование системы в циклическом режиме. Показано, в частности [97], что количество кислорода, используемого в окислительно-восстановительном цикле, соответствует обратимому восстановлению Mn^{3+} . При этом образование даже следов W^{5+} в образцах не наблюдалось. Это может свидетельствовать о том, что только кислород, связанный с марганцем, участвует в образовании продуктов окисления метана.

Также рассматриваются различные инженерные аспекты использования катализатора NaWMn/SiO_2 в процессе ОКМ [99–106].

В работах других групп авторов также были более подробно отражены уже рассмотренные в [21] вопросы. В некоторых случаях удалось существенно расширить и углубить знания по тем аспектам структуры и функционирования этой системы, которые отмечены в [21] как наименее изученные. Основные группы наиболее систематических исследований в этих направлениях рассмотрены ниже.

С точки зрения анализа структуры систем MWMn/SiO_2 (М – щелочной металл) следует отметить цикл работ Нипана с соавторами [107–121]. В первой работе этого цикла [107] методом РФА исследован фазовый состав систем MWMn/SiO_2 (М – Na, K, Rb, Cs). Их высокую эффективность в процессе ОКМ авторы связывают с наличием в системе активного кислорода, который возникает вследствие обмена примесными щелочными катионами между полиморфными формами SiO_2 . Они полагают, что присутствующие в системе вольфраматы и манганаты действуют как источники катионов для такого обмена.

В работе [109] внимание сосредоточено на анализе фаз в образцах, содержащих в различных сочетаниях оксиды вольфрама, марганца и щелочного

металла. Показано, что в образцах, содержащих Li и Na, кремнезем присутствует в виде кристобалита и кварца, а в материалах с K, Rb и Cs – в форме кристобалита и тридимита. Построены гипотетические фазовые диаграммы "Т-Х" систем M_2O-SiO_2 , которые положены в основу интерпретации влияния фазового состава носителя на каталитические свойства. Как и в работе [107], авторы утверждают, что каталитическая активность в процессе ОКМ обусловлена наличием и превращениями в системе смесей полиморфных модификаций SiO_2 кварц-кристобалит или кристобалит-тридимит. Возникновение участвующего в процессе ОКМ активного кислорода решетки связывают с обменом и перегруппировкой катионов щелочных металлов между полиморфными модификациями SiO_2 . Роль вольфраматов обсуждается только с точки зрения их влияния на кристаллизацию кремнезема и внесения в него щелочных катионов.

В работе [110] сравнивался фазовый состав образцов $LiWMn/SiO_2$, полученных методами золь-гель или твердофазного синтеза. Отмечается различие фазового состава системы в зависимости от способа синтеза. Показано, что высокотемпературная обработка в реакционной смеси CH_4-O_2 приводит к изменению состава поверхностного слоя (метод РФЭС) – росту концентрации марганца и значительному снижению содержания вольфрама по сравнению с литием, что авторы связывают с разложением вольфраматов лития в ходе катализа. Констатируется факт роста выхода продуктов ОКМ при наличии оксидов марганца в композите, однако роль его в катализе никак не обсуждается. Более того, на основании данных термопрограммированного восстановления в водороде (ТПВ- H_2) делается вывод о том, что присутствующий в системе Mn_2O_3 не взаимодействует с другими ее компонентами.

В качестве неожиданного факта в работе [111] отмечается одновременное присутствие в системе $LiWMn/SiO_2$, полученной золь-гель методом, нескольких вольфраматов лития, различающихся по составу и фазовому состоянию. Вопрос о том, как это отражается на каталитических свойствах, не обсуждается. Отмечается лишь то, что эффективность систем $MWMn/SiO_2$ в катализе

обусловлена "кооперативным эффектом" и что необходимым фактором является присутствие в системе кремнезема в форме кристобалита.

В работах [112,113] получены данные о возрастании селективности композитов Li(Na)WMn/SiO_2 в процессе ОКМ в результате обработки при высоком давлении (2.5 ГПа при 500°C). Они интерпретируются с точки зрения зависимости состава равновесных фаз в SiO_2 от давления и определяющей роли полиморфизма носителя для получения эффективного катализатора.

На основе анализа фазовых диаграмм систем $\text{Na}_2\text{O(Li}_2\text{O)-WO}_3\text{-MnO}_x$ (SiO_2) в работах [114,115] делается вывод о том, что эффективное протекание процесса ОКМ имеет место в области температур, при которых в равновесии сосуществуют Mn_2O_3 , SiO_2 в форме тридимит + кристобалит (Na) или кварц + кристобалит (Li) и расплав состава $\text{Na}_2\text{O(Li}_2\text{O)-WO}_3\text{-SiO}_2$. Роль последнего сводится, по мнению автора, к стимулированию образования фаз тридимита и/или кристобалита, присутствие которых обеспечивает высокие каталитические характеристики.

В работе [116] показано, что варьирование способа получения материала LiWMn/SiO_2 (пропитка кремнеземного носителя, твердофазный или золь-гель синтез) оказывает влияние на его фазовый состав (что явилось неожиданным для авторов, поскольку этот факт указывает на неравновесность системы) и каталитические свойства в процессе ОКМ.

Был сделан вывод о присутствии расплава вольфрамата щелочного металла в композитах MWMn/SiO_2 (M – Li, Na, K, Rb, Cs) и его участии в процессе ОКМ [117–119] с точки зрения стимулирования фазообразования в кремнеземе. Подчеркивается, что "матрица" SiO_2 является активной составляющей системы, а не инертным носителем. Признается, что решеточный кислород нестехиометрического $\text{Mn}_2\text{O}_{3\pm\delta}$ участвует в процессе ОКМ наряду с различными полиморфами SiO_2 . При этом утверждается, что полное испарение из композитов вольфраматов щелочных металлов при больших временах процесса ОКМ не приводит к их дезактивации ввиду того, что сохраняется "кислородная активность" матрицы SiO_2 , которая является результатом обмена щелочными катионами между полиморфами SiO_2 .

В следующей работе этого цикла [120] рассматривается только субсолидусная часть фазовой диаграммы системы Li-W-Mn-O, т.е. участие расплавов во взаимодействии фаз и переходах между ними подробно не анализируется. Отмечается, что в зависимости от температуры и парциального давления кислорода химический и фазовый составы LiWMn/SiO₂ непрерывно изменяются из-за летучести вольфраматов лития и последовательного диспропорционирования оксидов марганца MnO₂–Mn₂O₃–Mn₃O₄–MnO. Расплав вольфраматов лития ускоряет полиморфные переходы в кремнеземе. Однако носитель не участвует в фазовых превращениях системы Li-W-Mn-O. В качестве фазы, участвующей в катализе ("каталитически активной") рассматривается Mn₂O₃, которая не взаимодействует с расплавом вольфраматов лития. Восстановленные оксиды (Mn₃O₄, MnO) могут переходить в MnWO₄. Делается важный вывод о том, что стабильность состава композита зависит от парциального давления кислорода: в окислительной среде (выше давления разложения Mn₂O₃) система может терять литий и вольфрам в результате возгонки вольфраматов лития. При понижении давления кислорода (либо в ходе длительного проведения процесса ОКМ) возрастает вероятность накопления MnWO₄, который, по мнению автора, не участвует в катализе.

Наконец, в работе [121] приводится подробный анализ литературных данных по каталитическим свойствам системы Na/W/Mn/SiO₂ в связи с реализующимися в ней при различном составе и варьировании давления кислорода фазовыми равновесиями. Утверждается, что благодаря разной растворимости Na₂O в полиморфных кристаллических модификациях SiO₂ [122] между ними происходит обмен катионами Na⁺ и, соответственно, диффузия анионов кислорода, участвующих в процессе ОКМ. Кроме того, в ОКМ участвует подвижный "решеточный" кислород нестехиометрического биксбиита Mn₂O_{3±δ}, который при низком парциальном давлении кислорода переходит в гаусманит Mn₃O₄ и манганозит MnO – оксиды, образующие с WO₃ каталитически инертный гюбнерит MnWO₄.

Более низкая эффективность системы при замене W на Mo [123–125] авторами [121] связывается с тем, что молибдаты имеют более высокую летучесть по сравнению с вольфраматами и гораздо быстрее удаляются из системы. В композитах, полученных заменой щелочного элемента на Mg или ЩЗЭ [126,127], при синтезе не происходит кристаллизации кремнезема и не образуется расплав в условиях катализа. Снижение эффективности при замене кремнезема в качестве носителя NaWMn-компонента на TiO_2 и ZrO_2 , наблюдавшееся в [91], авторы [121] связывают с тем, что структура кристобалита предпочтительна в качестве "подложки" по сравнению с рутилом, анатазом и флюоритом.

Авторами [121] синтезирован ряд систем с заменой носителя, а также – W на Mo и Mn на Re. Показано, что системы MWMn/SiO₂ (M – Li, Na, Rb или их сочетание) имеют одинаковый фазовый состав нанесенного компонента при некотором изменении фазового состава носителя и обеспечивают близкие выходы целевых продуктов (23–24%) в процессе ОКМ. При замене щелочного металла на Mg или ЩЗЭ (Ca, Sr, Ba) изменяется фазовый состав и снижается выход продуктов ОКМ. Уменьшение выхода продуктов наблюдается при использовании GeO₂ в качестве носителя и при замещении вольфрама на молибден и марганца на рений.

К сожалению, в работе не представлено подробных данных по изменению каталитических свойств исследованных авторами образцов, в том числе – зависимостей степени превращения (X) реагентов от скорости подачи реакционной смеси (или, наоборот, времени контакта) и селективности от величины X при разных температурах. По этой причине не всегда можно проследить, на какой именно показатель процесса ОКМ влияет замещение одного компонента каталитической системы на другой. Можно сказать, что замена W на Mo приводит к снижению селективности, а щелочного компонента на Mg или ЩЗЭ – активности. При замене Mn на Re фазообразование в носителе и состав вольфраматных фаз существенно не меняется, но получается "инертный" (определение авторов) композит, содержащий ReO₂. В отношении образца, в котором в качестве носителя присутствует GeO₂, сказано лишь то, что выход

продуктов ОКМ не превышал 6–8% во всем диапазоне изменения параметров каталитического эксперимента. Также не приводится никаких иных характеристик полученных образцов (включая, например, величину удельной поверхности) помимо фазового состава.

Таким образом, можно констатировать, что в работах [107–121] сформулирована концепция, согласно которой первостепенное значение в обеспечении высокой эффективности композитов $MW\text{Mn}/\text{SiO}_2$ в процессе ОКМ имеет образование в присутствии расплава вольфраматов щелочных металлов полиморфных кристаллических фаз кремнезема. Эти фазы, модифицированные ионами M^+ , по мнению авторов, содержат некий "активный кислород", присутствием которого объясняется наличие каталитических свойств. Хотя признается участие кислорода оксидов марганца в окислении метана (особенно в циклическом процессе ОКМ [118]), роль марганца в многокомпонентной системе остается не вполне ясной. Утверждается также, что фаза MnWO_4 каталитически инертна. В итоге роль вольфрама в системе ограничена образованием расплава щелочного вольфрамата, который стимулирует фазообразование в кремнеземе; непосредственно в каталитическом процессе он не участвует.

Следует отметить, что в работах [107–121] приводится наиболее полная информация о структуре систем $MW\text{Mn}/\text{SiO}_2$ и связи ее с каталитическими свойствами. Однако при всей ценности этой информации, на ее основании невозможно сделать какого-либо заключения о том, каким образом фиксируемые авторами фазовые состояния системы проявляют себя в ходе каталитического процесса и чем именно обусловлено наличие каталитической активности и их высокая селективность в процессах ОКМ и ОД.

Вторая важная группа работ выполнена под руководством Вахса в Лихайском университете (США) [128–136]. Эти исследования и работы других авторов [137–139], посвященные механизму действия катализаторов этой группы, представляют особый интерес в связи с использованием высокоинформативных физических методов исследования.

Также сообщается о возможности улучшения показателей систем, содержащих вольфрамат натрия, как в окислительно-восстановительном циклическом, так и в непрерывном каталитическом процессе ОКМ за счет использования в качестве носителя сложных оксидов, обладающих окислительно-восстановительными свойствами [140,141].

Несмотря на большой объем и ценность информации, имеющейся в литературе, относительно структуры и каталитических свойств системы NaWMn/SiO_2 и родственных ей, сохраняется значительная неопределенность в их толковании. Это связано, во-первых, с противоречивостью данных, получаемых в ряде случаев одними и теми же группами авторов. Во-вторых, даже при установлении некоторых корреляций между данными физико-химических исследований и каталитическими свойствами, не систематический характер исследования последних и отсутствие достоверной кинетической информации не позволяет однозначно связать данные о структуре систем с представлениями об их реакционной способности и каталитическими свойствами.

Следует сказать также, что в ФИЦ ХФ РАН система NaWMn/SiO_2 и родственные ей изучаются уже на протяжении более 20 лет. За это время был получен ряд принципиально важных данных, не вошедших в данную диссертацию, о кинетике процессов ОКМ и ОД этана в присутствии катализатора NaWMn/SiO_2 [15,84,142], показывающих применимость кинетической модели окислительно-восстановительного типа (Марса-ван-Кревелена, см. раздел 1.1). Эти результаты могут рассматриваться как научный задел, развитие которого позволило в дальнейшем ответить на ряд вопросов о механизме каталитического действия рассматриваемых систем.

В целом, на основании литературных данных, имевшихся к началу данной работы, был сделан вывод о том, что системы MWMn/SiO_2 (где М – щелочной металл) являются наиболее эффективными и перспективными катализаторами процессов ОКМ и ОДА (по крайней мере – в случае этана). Однако ввиду недостаточности и противоречивости имевшихся сведений о механизме их каталитического действия невозможно было выработать подходы к их

оптимизации и даже сделать обоснованный прогноз о принципиальной возможности дальнейшего улучшения их каталитических и эксплуатационных характеристик.

Здесь необходимо отметить, что ввиду того, что обсуждаемые процессы окисления ЛА протекают при весьма жестких условиях (высокие температуры, агрессивная реакционная среда), возможности исследования их механизма существующими методами *in situ* и *operando* ограничены. По этой причине требовалось разработать некий оптимальный подход, который позволил бы получить максимально достоверную информацию об основных чертах механизма каталитического действия изучаемых систем.

1.4 Синтез и модифицирование катализаторов и носителей в среде водных флюидов

Следует подчеркнуть, что в отношении гетерогенных катализаторов принципиально не действуют простые корреляции "состав – свойство", поскольку протекание каталитических процессов чувствительно не столько к брутто-химическому составу катализатора, сколько к тому, в каком количестве и какие в нем присутствуют активные центры (обычно имеющие размеры атомного масштаба), насколько они доступны для молекул-реагентов. В процессах, требующих активации нескольких реагентов, часто участвует несколько типов активных центров, возможно принадлежащих к различным фазам или возникающих на границах раздела фаз. К их взаимному расположению каталитические свойства также весьма чувствительны. По этим причинам эффективность катализаторов во многом определяется их фазовым составом и морфологией, а они, в свою очередь, зависят от исходных материалов и способа синтеза.

Как уже сказано выше, наиболее эффективные катализаторы ОКМ и родственных процессов представляют собой смешанные оксиды, как правило, не содержащие ионов переходных металлов: оксиды ЩЗЭ и РЗЭ, их композиции различного состава [32–43] и соединения с оксидами других элементов (например, титанаты [44,45]). Для этих систем отмечается высокая структурная

чувствительность (зависимость каталитических свойств от фазового состава и морфологических особенностей присутствующих в них компонентов) и, следовательно, метода их получения. Недостатком этих систем является то, что сами по себе они могут существовать в форме либо порошков, либо спеченной керамики. В первом случае существуют сложности при эксплуатации таких катализаторов в проточном реакторе со стационарным слоем, во втором – трудно добиться оптимальной величины удельной поверхности и развитой пористости для обеспечения эффективного протекания каталитического процесса. Это требует нанесения их на формуемый носитель; однако на данный момент такая задача не решена, в том числе по причине протекания трудно контролируемых взаимодействий компонентов в сложных оксидных системах. Например, при последовательном нанесении TiO_2 и соединений стронция или бария для получения их титанатов на оксидном носителе (SiO_2 , Al_2O_3) методом термического синтеза, возможно неконтролируемое образование силикатов и алюминатов щелочноземельных элементов, тройных соединений и свободного TiO_2 с потерей активности и селективности, присущих титанатам. Кроме того, возможно дополнительное спекание носителя с потерей общей активности.

Имеются также сведения о том, что нанесение каталитических материалов различных групп на структурированные носители (сотовые или пенокерамические) приводит к увеличению выхода целевых продуктов, в чем существенную роль играет взаимодействие нанесенного компонента с материалом носителя (для содержащих ЩЗЭ и РЗЭ систем [143]).

Если не рассматривать цеолиты и иные высокопористые материалы, то наиболее широко используемыми в настоящее время способами получения массивных (не нанесенных на относительно инертный носитель) оксидных катализаторов являются методы соосаждения и различные варианты "золь-гель" метода. Эти же способы, а также различные методы пропитки, используются при приготовлении катализаторов, в которых активные компоненты нанесены на твердый, в том числе – структурированный, носитель. Во всех случаях получаемые ими предшественники катализаторов проходят последующую

термообработку. Окончательный химический и фазовый составы, а также морфология конечных материалов зависят от деталей синтеза на всех стадиях. Таким образом, с одной стороны, способ получения оксидных систем существенно влияет на их структурные характеристики, а через них – на каталитические свойства. С другой стороны, особенно в случае нанесенных и структурированных систем, возможности варьировать структурные параметры, а часто – и химический состав, существенно ограничены при использовании традиционных способов их синтеза.

Особым свойствам воды в окрестности критической точки (647 К, 22.1 МПа) и в сверхкритическом (СК) состоянии посвящена обширная литература. Внимание исследователей в различных областях физики, химии, наук о Земле привлекают и поведение воды, как таковой, в этих состояниях, и ее свойства как реагента и реакционной среды для протекания различных процессов [144–151]. В частности, синтез в СК воде позволяет получать оксиды (в том числе системы на основе TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2) с высокоразвитой поверхностью, что важно для получения активных катализаторов, но чего трудно добиться при использовании других методов синтеза [147]. В данной работе рассматривается протекание процессов синтеза и модифицирования оксидов (простых и сложных) в высокотемпературном ВФ, что открывает возможности их получения при более низких температурах и в состояниях, которые трудно достигнуть другими способами. Они связаны с тем, что реакционная способность оксидов различного состава резко меняется в присутствии сверхкритической воды и плотного водяного пара при приближении к критической температуре (647 К). Это связано с появлением твердофазной подвижности элементов структуры оксида, а она в свою очередь определяется протеканием процессов гидратации-дегидратации его поверхностных слоев. В результате, например, синтез корунда из гидроксидов алюминия [151] и титаната бария из BaO и TiO_2 [152] протекают при температурах на 500–800 К ниже по сравнению с твердофазным термическим превращением. Варьирование химического состава веществ-предшественников, состава и плотности ВФ позволяет влиять на скорость образования, размер,

форму и габитус кристаллов продукта [147,153]. Эти возможности уже используются при синтезе перспективных материалов, в том числе с улучшенными диэлектрическими свойствами, ионной проводимостью, развитой поверхностью.

С точки зрения применения в катализе рассматривается использование индивидуальных и смешанных оксидов с высокой удельной поверхностью, синтезированных в СК воде [147]. Однако примеров использования описанных выше подходов для направленного синтеза композитных материалов, эффективных как катализаторы высокотемпературных процессов окисления ЛА, в литературе не найдено. Специфика такого рода систем заключается в том, что они не должны обладать высокой удельной поверхностью, но при этом должны иметь определенный химический и фазовый состав, а также оптимальную морфологию. Добиться сочетания этих характеристик при термическом синтезе затруднительно. При этом синтез в ВФ открывает широкие возможности варьирования реакционной способности компонентов сложной системы и направленного получения оптимальных структур.

Особый интерес представляет возможность получения композитных оксидных материалов, содержащих в своем составе носитель и нанесенные компоненты, способные неконтролируемым образом взаимодействовать между собой при термическом синтезе. Обработка при гораздо более низкой температуре в среде ВФ дает уникальные возможности направления синтеза нанесенной активной фазы в сторону образования целевых соединений без вовлечения в химический процесс материала носителя. Получение новых данных о направлении, кинетике и механизме процессов образования сложных оксидов с регулируемым фазовым составом и морфологией в СК воде открыли бы новые возможности в различных областях. Применительно к синтезу катализаторов рассматриваемых типов указанные выше возможности практически не исследованы.

Отдельного внимания заслуживает получение носителя катализатора с оптимальными характеристиками. Как сказано выше (см. раздел 1.3) в случае

систем NaWMn/SiO_2 их каталитические свойства сильно зависят от возможности перехода носителя (кремнезема) в ходе синтеза смешанной системы в кристаллическое состояние с образованием фазы кристобалита. Предварительная обработка носителя в среде ВФ принципиально позволяет варьировать его структурные характеристики до нанесения активных компонентов.

2 ОСНОВНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

2.1 Реактивы и материалы

В качестве исходных реактивов для приготовления образцов методом пропитки по влагоемкости в случае трехкомпонентной системы использовались вольфрамат натрия (ЧДА, производства "Лабораторная техника") и нитрат марганца гидрат (99.98%, производства компании «Alfa Aesar»); для приготовления 1- и 2-компонентных оксидных систем использовались карбонат натрия (ХЧ, 99.8%, производства «ЛенРеактив»), вольфрамат аммония гидрат (85%, производства компании «Honeywell») и нитрат марганца.

В качестве основного кремнеземного носителя был выбран силикагель марки Davisil grade 646 (производства «Sigma-Aldrich») (фракция 0.2–0.5 мм, формальная величина удельной площади поверхности $S_{уд} \approx 270 \text{ м}^2/\text{г}$). По данным работы [78], на его основе воспроизводимо формируется эффективный катализатор ОКМ оптимального фазового состава.

В качестве глиноземного носителя использовался $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ производства Hong Kong Chemical Corp. («Sorbis Group»).

Для приготовления каталитических систем методом золь-гель синтеза использовались вольфрамат натрия, нитрат марганца и тетраэтоксисилан (ТЭОС) (особо чистый 14–5, производства «Компонент-реактив»).

В качестве исходных материалов-носителей в экспериментах по обработке предшественников катализатора в среде ВФ использовались гранулированные образцы силикагеля Aldrich Davisil grade 646 и аморфного кремнезема особой чистоты (ОСЧ) производства Ангарского завода ($S_{уд} \approx 50 \text{ м}^2/\text{г}$).

2.2 Приготовление катализаторов

Образцы каталитических систем NaWMn/SiO_2 синтезировались двумя методами: методом последовательной пропитки носителя по влагоемкости (ПВ) растворами солей-предшественников и методом золь-гель синтеза (ЗГ). Во всех образцах, использованных в данном исследовании, содержание нанесенных компонентов было фиксированным (в масс.%): 0.8 Na, 3.2 W, 2.0 Mn (атомное соотношение $\text{Na} : \text{W} : \text{Mn} \approx 2 : 1 : 0.835$), т.к. ранее было показано [46], что

варьирование количества Na, W и Mn в составе указанной системы в широких пределах не оказывает существенного влияния на ее каталитические свойства.

2.2.1 Метод пропитки по влагоемкости

Ранее было показано [43,44], что условием получения эффективного катализатора NaWMn/SiO₂ является возможность перехода исходно аморфной структуры носителя – кремнезема – в кристаллическую с образованием фазы кристобалита. Эта возможность, в свою очередь, зависит от наличия примесей и структурных (морфологических) особенностей исходного кремнезема.

Величина влагоемкости носителя определялась по количеству (массе) воды, поглощаемому в момент достижения насыщения при смачивании воздушно-сухого образца. На основании полученных данных рассчитывались концентрации растворов вольфрамата натрия и нитрата марганца, содержащих необходимые количества модифицирующих элементов.

Исходный диоксид кремния сначала пропитывался раствором вольфрамата натрия, после чего сушился при температуре 120°C в течение 3 ч. Охлажденный до комнатной температуры образец пропитывался раствором нитрата марганца, вновь высушивался в том же режиме, после чего прокаливался при 600°C в течение 2 ч. Окончательная термообработка проводилась при 900°C в течение 6 ч.

Оксидные системы, содержащие отдельные компоненты (Na, W, Mn) и их двойные комбинации также готовились методом пропитки по влагоемкости. Термообработка образцов после пропитки растворами соответствующих солей проводилась по описанной выше схеме.

Тем же способом готовились образцы NaWMn/Al₂O₃ на носителе α-Al₂O₃, полученном прокаливанием γ-Al₂O₃ при 1200°C в течение 12 ч.

2.2.2 Метод золь-гель синтеза

Катализатор NaWMn/SiO₂ готовился смешиванием ТЭОС с водными растворами вольфрамата натрия и нитрата марганца, а также азотной кислоты для поддержания в растворе кислой среды (pH = 2–3) для увеличения скорости гидролиза. Расчетное количество солей растворялось в воде; полученные растворы последовательно приливались к ТЭОС (мольное соотношение

ТЭОС : H₂O = 1 : 15) при постоянном перемешивании на магнитной мешалке и далее перемешивались в течение 1 ч при комнатной температуре. Полученная слабвязкую масса выдерживалась в чашке Петри на воздухе при комнатной температуре в течение 48 ч для завершения процессов гелеобразования. Отвердевший образец сушился в муфельной печи при температуре 120°C в течение 3 ч (скорость нагрева 5°C/мин), после чего прокаливался при 600°C в течение 2 ч и еще в течение 6 ч при 900°C.

2.3 Исследования каталитических свойств

Эксперименты по исследованию каталитических свойств в процессах окисления метана проводились в кварцевом микрореакторе проточного типа с внутренним диаметром 4 мм; в его центральной части имеется уширение (8 мм), снабженное карманом для термопары для измерения температуры внутри слоя катализатора. Образец катализатора (10–50 мг, фракция 0.25–0.5 мм) помещался в кольцевой зазор между стенкой реактора и карманом для термопары. Реакционная смесь на выходе из реактора продувалась через стеклянную ловушку для сбора конденсируемых продуктов реакции, помещенную в охлаждающую смесь (лед с насыщенным раствором поваренной соли).

Состав газообразных продуктов реакции определялся методом газо-адсорбционной хроматографии (ГХ) в режиме онлайн на газовом хроматографе «Кристалл 2000М» (Хроматэк, Йошкар-Ола, Россия) с использованием детекторов по теплопроводности (ДТП) и двух набивных колонок (длина – 2 м, внутренний диаметр 3 – мм) – с цеолитом 5А (разделение H₂, O₂, N₂, CH₄ и CO) и носителем Porapak T (разделение CO₂, C₂H₆ и C₂H₄); температура термостата колонок 80°C. В качестве газа-носителя использовался аргон (при необходимости повышения чувствительности по водороду) и гелий.

Как правило, все эксперименты проводились при одной температуре (860°C) и атмосферном давлении с варьированием скорости подачи исходной метан-кислородной смеси (соотношение CH₄ : O₂ = 85 : 15) или метан-воздушной смеси (соотношение CH₄ : воздух = 50 : 50) в диапазоне 25–100 мл/мин. Регулирование температуры в обогревающей реактор печи сопротивления

осуществлялось при помощи приборов «Термодат» (Россия). Скорость подачи реагентов задавалась при помощи автоматических регуляторов «Bronhorst» (Нидерланды). Свободное пространство в реакторе до и после слоя катализатора заполнялось битым кварцем для уменьшения вклада некаталитической реакции в пустом объеме. Параметры процесса – степень превращения (конверсия) метана $X(CH_4)$ и кислорода $X(O_2)$, выход Y_i и селективность S_i – рассчитывались на основании измеренных значений концентраций компонентов и общего расхода реакционной смеси, поступающей в реактор и выходящей из него, следующим образом:

$$X_{CH_4}, \% = 100 \cdot \frac{(C_{CH_4,in} \cdot W_{in} - C_{CH_4,out} \cdot W_{out})}{C_{CH_4,in} \cdot W_{in}}, \quad (18)$$

$$Y_i, \% = 100 \cdot n_i \cdot \frac{C_{i,out} \cdot W_{out}}{C_{CH_4,in} \cdot W_{in}}, \quad (19)$$

$$S_i, \% = 100 \cdot \frac{Y_i}{X_{CH_4}}, \quad (20)$$

где $C_{CH_4,in}$ и $C_{CH_4,out}$ – концентрации метана в смеси на входе и выходе (об.%); W_{in} и W_{out} – общие потоки реакционной смеси, входящей и выходящей из реактора, (мл/с); n_i – стехиометрический коэффициент (число молей метана, необходимое для образования одного моля данного продукта: $n_i = 1$ и 2 для CO_x и C_2 -углеводородов соответственно).

Производительность P_i в моль/(с·г) по отношению к определенному продукту рассчитывалась как количество молей метана, превращенных в этот продукт, за единицу времени на грамм катализатора

$$P_i = n_i \cdot \frac{C_{i,out} \cdot W_{out}}{22400 \cdot m}, \quad (21)$$

где m – масса катализатора в реакторе.

2.4 Методы исследования образцов

2.4.1 Метод рентгенофазового анализа

Фазовый состав образцов до и после различных обработок исследовался методом РФА при комнатной температуре с использованием дифрактометров ДРОН-2 (длина волны излучения CuK_α 0.154 нм) и RIGAKU SmartLab-3 в

диапазонах изменения угла 2θ : $8-50^\circ$ и $5-120^\circ$ соответственно. Для идентификации фаз использовались картотеки JCPDS для прибора ДРОН и программное обеспечение SmartLab для RIGAKU.

Исследования методом РФА *in situ* в режиме нагрева в контролируемой атмосфере проводились на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) с использованием CuK_α излучения. Регистрация дифрактограмм производилась полупроводниковым однокоординатным детектором LynxEye в конфигурации θ/θ . Для фильтрации CuK_β компоненты использовался никелевый фильтр. Нагрев образца проводился в высокотемпературной проточной камере-реакторе XRK-900 производства Anton Paar (Австрия). Образец ($\approx 0.22 \text{ см}^3$) помещался в камеру-реактор в держателе, позволяющем газовой смеси проходить через объем образца. Дифрактограммы регистрировались при изотермической выдержке в ходе ступенчатого нагрева со скоростью $12^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 850°C в диапазоне углов $15-50^\circ$ с шагом 0.03° и временем накопления в точке 2 с. Расход газа (100 мл/мин воздуха или аргона) устанавливался с помощью регуляторов DFC-26 (Aalborg, USA). Дифрактограммы, полученные в аргоне, дополнительно нормированы для учета поглощения излучения газом при различных температурах.

2.4.2 Сканирующая электронная микроскопия, совмещенная с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией

Структура и морфология образцов методом СЭМ исследовались на микроскопе Tescan Mira 3 LMU (TESCAN, Чехия), оснащенном энергодисперсионным детектором X-Max, что позволяет проводить локальный рентгеноспектральный анализ (определение элементного состава) с пространственным разрешением не более 100 нм. Использование детектора отраженных электронов позволяло получать как информацию о топографии поверхности образца, так и первичные данные о локальном составе компонентов по уровню контраста (яркости), зависящему от среднего атомного номера присутствующих в данной области образца элементов. Для снижения заряжения поверхности образцы помещались на проводящую подложку, и на их поверхность напылением наносилась пленка углерода. Ускоряющее напряжение ($5-30 \text{ кВ}$),

рабочее расстояние (8–18 мм), а также время сканирования варьировались в зависимости от структуры и состава образца с целью получения четких изображений без осаждения проводящего слоя на поверхности образца.

2.4.3 Термопрограммированная десорбция кислорода

Исследование методом ТПД-О₂ проводилось в проточной кварцевой ячейке (внутренний диаметр 5 мм), помещенной в измерительный блок дифференциального сканирующего калориметра (Setaram "DSC-111"). Это позволяло проводить эксперименты как в изотермическом, так и в программируемом температурных режимах. Выделение кислорода измерялось ДТП газового хроматографа «Хроматэк Кристалл 5000.2». Для каждого измерения бралось 50 мг свежеприготовленного смешанного оксида.

Образец предварительно обрабатывался в токе окислительной газовой смеси (5 об.% О₂ в He) при 700°C в течение 30 мин с последующим охлаждением до 400°C и дополнительной выдержкой при этой температуре в течение 30 мин в потоке гелия (20 мл/мин). После этого температура линейно повышалась до 800°C, 850°C или 900°C (скорость нагрева 10°C/мин) с последующей изотермической выдержкой до выхода сигнала ДТП на горизонтальную базовую линию.

Повторная десорбция кислорода проводилась после реокисления образцов в потоке смеси 5% О₂ в He при 600°C в течение 30 мин с последующим охлаждением в окисляющей смеси до 400°C и дополнительной выдержкой при этой температуре в течение 30 мин в потоке гелия.

В экспериментах по ТПД-О₂ использовались гелий марки А/4.5 (чистота 99.995%) и кислород марки 3.5 (чистота 99.95%) производства Linde Gas Russia.

Обработка образцов перед исследованиями методом ТПД-О₂:

1. стационарное состояние в реакции ОКМ: свежеприготовленный образец NaWMn/SiO₂ (навеска 50 мг) помещался в кварцевый реактор и продувался в течение 1 часа в потоке метан-кислородной газовой смеси (объемное соотношение 85 : 15 соответственно) при 860°C; скорость потока варьировалась для достижения определенных степеней превращения кислорода, а именно ≈50%

и >95%, и соответствующих им стационарных степеней окисления катализатора Θ в соответствии с уравнением Марса-ван-Кревелена [78];

2. десорбция кислорода: свежеприготовленный образец NaWMn/SiO_2 (навеска 50 мг) помещался в кварцевый реактор и продувался в потоке He (20 мл/мин) при 500°C , после чего нагревался до 900°C (скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$), выдерживался при этой температуре в течение 30 мин и, наконец, охлаждался до комнатной температуры в том же потоке газа;

3. реокисление: образец после десорбции кислорода продувался в потоке кислорода (20 мл/мин) при комнатной температуре, затем повышалась температура до 600°C (скорость нарастания $10^\circ\text{C}/\text{мин}$), образец выдерживался при этой температуре в течение 30 мин и охлаждался до комнатной температуры в том же потоке газа.

2.4.4 Термопрограммированное восстановление

В реактор помещалась навеска образца (50 мг). Его предварительная обработка включала нагрев в токе Ar до 500°C , выдержку в токе O_2 в течение 30 мин и охлаждение в токе Ar до комнатной температуры. Термограммированное восстановление велось со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в смеси 10 об.% H_2 в Ar до температуры 900°C .

2.4.5 Дифференциальная сканирующая калориметрия *in situ*

Реокисление восстановленных образцов велось последовательными импульсами смеси, содержащей 0.5 об.% O_2 в He , измерялось количество поглощенного кислорода с использованием ДТП и выделяющегося при этом тепла методом ДСК с использованием калориметра Setaram DSC-111 (Франция).

Реокисление образцов, из которых был предварительно удален кислород в режиме нагрева в He до 850°C , велось при $500\text{--}575^\circ\text{C}$, а восстановленных в режиме ТПВ образцов – при 625°C . При реокислении использовались дозирующие петли двух объемов – 0.85 мл и 3.4 мл, что существенно превышало объем образца, загружаемого в ячейку (около 0.1 мл). При скорости потока газ-носителя (гелий) 20 мл/мин время прохождения окисляющей смеси через ячейку с образцом составляло ≈ 2.5 с и 10.2 с соответственно. Промежуток времени Δt

между импульсами окисляющей смеси (6 мин) был выбран с учетом постоянной времени регистрирующей системы калориметра DSC-111 ($\tau \approx 25$ с) таким образом, чтобы к моменту напуска следующего импульса сигнал калориметрического детектора выходил на горизонтальную базовую линию ($\Delta t > 10\tau$).

2.4.6 Импульсная окислительно-восстановительная обработка

В импульсных окислительно-восстановительных экспериментах последовательные импульсы кислорода и метана подавались при 800°C на образец в потоке чистого гелия, проходящего через систему хроматографического анализа (колонки с цеолитом «5А» и носителем «Porapak Q», ДТП), с помощью двух независимых кранов с дозирующими петлями объема ≈ 0.2 мл каждый. В каждом импульсе при подаче метана измерялись концентрации этана, этилена, СО и CO_2 . Временная задержка между импульсами O_2 и CH_4 , подаваемыми двумя клапанами, изменялась в широких пределах (от 0 до 1000 с). Образец продувался гелием в течение 30 мин после каждой пары импульсов O_2/CH_4 , чтобы исключить искажение результатов за счет ранее хемосорбированного слабосвязанного кислорода.

2.4.7 Метод комбинированного термического анализа – термогравиметрия-масс-спектрометрия

Исследование восстановления образца метаном проводилось с использованием высокотемпературных термовесов (Setaram «Setsys Evolution16/18»), оснащенных онлайн масс-спектрометрическим анализатором (Pfeiffer «OmniStar GSD301»). Рабочий термогравиметрический блок состоит из вертикальной проточной трубчатой печи с внутренней алундовой трубкой (внутренний диаметр 20 мм, длина зоны контролируемого нагрева ≈ 30 мм). Вместо стандартных тиглей, содержащих элементы из платины, использовались кварцевые – инертные в отношении реагентов, используемых в данной работе.

Образец помещался в центр зоны нагрева и обдувался нисходящим потоком соответствующего газа. Программа нагрева останавливалась при 850°C , чтобы

предотвратить возможное изменение структуры восстановленного оксида, которое могло исказить поведение системы в последовательных окислительно-восстановительных циклах. Поскольку восстановление в случае метана не было завершено во время линейного нагрева при температурах до 850°C, процесс продолжался при постоянной температуре до тех пор, пока измеримые изменения в массе образца не завершились. Небольшая часть газа после образца направлялась через капилляр из нержавеющей стали в масс-спектрометр. Временная задержка между реакцией масс-спектрометра и текущим положением газа в реакционной зоне составляла около 8 с. Ионные токи при значениях m/e 2 (H_2^+), 15 (CH_3^+), 16 (O^+ , CH_4^+), 17 (OH^+ , CH_5^+), 18 (H_2O^+), 28 (CO^+ , $C_2H_4^+$), 29 ($C_2H_5^+$), 30 ($C_2H_6^+$), 32 (O_2^+), 44 (CO_2^+), а также ионные токи при 4 m/e или 40 m/e в экспериментах, когда в качестве балансовых газов (газов-носителей) в исходной газовой смеси использовались He или Ar, регистрировались в полупостоянном режиме (рабочий цикл <1 с) в режиме онлайн. Состав реакционной смеси определялся по соответствующим значениям ионных токов разных компонентов.

2.4.8 Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Измерения методом РФЭС проводились на фотоэлектронном спектрометре SPECS (Германия) при комнатной температуре. Шкала энергий связи электрона ($E_{св}$) была предварительно откалибрована по положению пиков основных уровней золота и меди: $Au4f_{7/2}$ (84.0 эВ) и $Cu2p_{3/2}$ (932.67 эВ). Базовое давление в камере поддерживалось на уровне около $5 \cdot 10^{-10}$ мбар. Установка сверхвысокого вакуума была оснащена монохроматическим источником рентгеновского излучения AlK_{α} ($h\nu = 1486.6$ эВ, 150 Вт), работающим при напряжении 14.5 кВ и силе тока 35 мА, и анализатором высокого разрешения Gammadata-Scienta SES 2002. Измерения проводились в фиксированном режиме передачи с энергией прохождения 200 эВ, в результате чего общее энергетическое разрешение составило 0.25 эВ. Регистрировались спектры высокого разрешения фотоэлектронных линий для $C1s$, $O1s$, $Si2p$, $Na1s$, $W4f$ и $Mn2p$. Сигнал $Si2p$ из SiO_2 с энергией 103.4 эВ был использован в качестве внутреннего стандарта. Для деконволюции пиков использовались вычитание фона по Ширли и коэффициентом смешивания (Гаусс-

Лоренц) 30%. Атомные соотношения рассчитывались из интенсивностей РФЭС. Для обработки данных использовано программное обеспечение Casa XPS.

Установка оснащена отдельной камерой для предварительной обработки образцов. Для десорбции кислорода образец нагревался до 800°C со скоростью 2.5°C/мин с выдержкой при этой температуре в течение 1 ч и закалкой до комнатной температуры при $3 \cdot 10^{-7}$ мбар. Затем образец переносился под вакуумом в камеру для анализа. Конструкция установки не позволяла повторно окислять образец в той же камере предварительной обработки.

2.5 Исследование химических процессов в среде водного флюида

Проведение обработки в среде ВФ предшественников катализаторов требует весьма тщательной постановки эксперимента с соблюдением целого ряда условий, некоторые из которых рассмотрены подробно в работе [154]. Далее они кратко изложены применительно к постановке эксперимента в лабораторных аппаратах периодического типа (автоклавах), в которых зачастую ведут многие процессы в среде суб- и СК ВФ, в том числе представляющие практический интерес (синтез материалов, экстракция, переработка сложных природных материалов и различного вида отходов и пр.).

2.5.1 Динамика массопереноса в объеме реакционного

Одной из особенностей проведения процесса в аппаратах периодического типа является наличие низкотемпературной стадии загрузки исходного сырья, реагентов и жидкой воды, создания дополнительной атмосферы (инертной или, наоборот, реакционной) и последующего нагрева до требуемой температуры. При этом в аппарате относительно большого объема, работающем в режиме внешнего обогрева, неизбежно возникают градиенты температуры. Их наличие при достижении величин параметров состояния в области фазовых переходов может приводить к появлению фазы жидкой воды в тех зонах реакционного объема, где это не предполагалось при планировании эксперимента. Это может приводить к нарушениям запланированного хода опыта и вызывать неконтролируемые искажения его результатов, либо появление эффектов, объяснение которых без

учета динамики возникновения/исчезновения жидкой фазы и особенностей ее переноса в системе может исказить реальную картину процесса.

Примером такого рода является проведение твердофазного синтеза оксидных соединений или фаз обработкой твердых предшественников как жидкой водой или водяным паром ниже критической точки, так и ВФ различной плотности выше критической точки (см., например, [147]). Результат – кинетика процесса, свойства синтезируемого продукта – могут сильно зависеть от фазового состояния воды при обработке.

На рисунке 2 схематично изображено два стандартных варианта организации эксперимента в автоклаве. Вариант А предполагает его помещение в горячую зону термостата большого объема. Тогда в ходе эксперимента

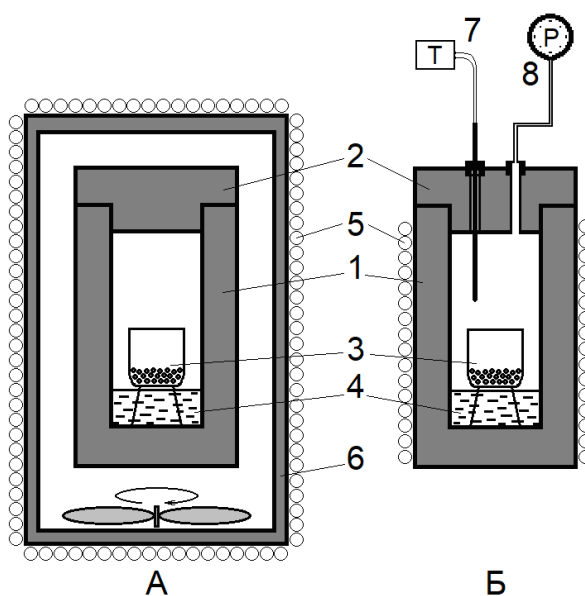


Рисунок 2. Схематическое изображение автоклавов для обработки твердых образцов в ВФ [154]: А – автоклав, загружаемый в печь обогрева; Б – автоклав с автономной системой обогрева и возможностью измерения температуры и давления. Цифрами обозначены: 1 – корпус автоклава; 2 – крышка автоклава; 3 – контейнер с твердым образцом; 4 – залитая в автоклав перед началом эксперимента вода; 5 – обмотка электрической печи сопротивления; 6 – корпус внешнего термостата; 7, 8 – системы измерения температуры и давления соответственно

температуру всех стенок автоклава (боковой цилиндрической поверхности и торцов) можно считать одинаковой. В случае Б обогрев ведется с помощью обогревателя (например, электрической печи сопротивления), расположенного на внешней боковой поверхности автоклава. Преимуществом варианта Б является возможность расположить на верхнем торце (крышке) автоклава элементы ввода датчиков температуры и давления, а также систем подачи газов и отбора проб. Однако при отсутствии дополнительного обогрева крышки неизбежно возникает градиент температуры по высоте реакционной зоны.

Если задача состоит в проведении обработки твердого образца докритическим водяным паром или СК ВФ, то контакт образца с фазой жидкой воды должен быть исключен. В этом случае в начале эксперимента вода заливается непосредственно в автоклав, а образец помещается в дополнительный контейнер (тигель) с высокими стенками (см. рисунок 2). Если в варианте А в ходе процесса все стенки автоклава имеют одинаковую температуру, и нагрев осуществляется достаточно медленно для равномерного прогрева системы, то по мере испарения воды не создается условий для ее конденсации на каких-либо элементах внутреннего объема и попадания жидкости на образец.

Иная ситуация складывается в случае Б. Если температура стенок и дна автоклава в ходе эксперимента выше, чем у крышки, то при нагреве возникает разность температур между боковой поверхностью и относительно холодной крышкой. Это неизбежно создает условия для конденсации воды на крышке автоклава, т.к. при относительно небольшом его объеме давление паров воды в системе должно выравниваться и соответствовать давлению ее насыщенного пара при температуре наиболее холодной зоны. Таким образом, в автоклаве должен происходить непрерывный процесс испарения-переконденсации воды (как в колбе с обратным холодильником), т.к. давление паров воды в системе будет неизбежно ниже давления ее насыщенного пара в горячей зоне. При организации процесса в варианте Б велика вероятность того, что капли жидкой воды будут попадать в контейнер (например, стекая по чехлу для термопары), и образец будет

проходить обработку жидкой водой до достижения на крышке автоклава и внутри контейнера температуры перехода всей массы воды в паровую или СК фазу.

Модельный эксперимент был проведен в автоклаве марки СК-500 (поставщик – ЗАО «ШАГ», Москва, Россия; внутренний объем 100 мл) по схеме, изображенной на рисунке 2Б. Образец корунда помещался в контейнер на подставке, вода заливалась во внешний объем автоклава. После нагрева до 300°C и охлаждения системы в контейнере было обнаружено значительное количество воды, которая полностью покрывала твердый образец. Таким образом, достичь желаемого результата – проведения обработки образца водяным паром, а не жидкой водой – в этом опыте не удалось.

В дальнейшей работе для предотвращения попадания конденсата внутрь контейнера с образцом использовались негерметичные внутренние контейнеры с крышкой, изображенные на рисунке 3А. При испарении воды ВФ проникает в контейнер через щель между стенками и крышкой, которая предотвращает попадание жидкой фазы на образец.

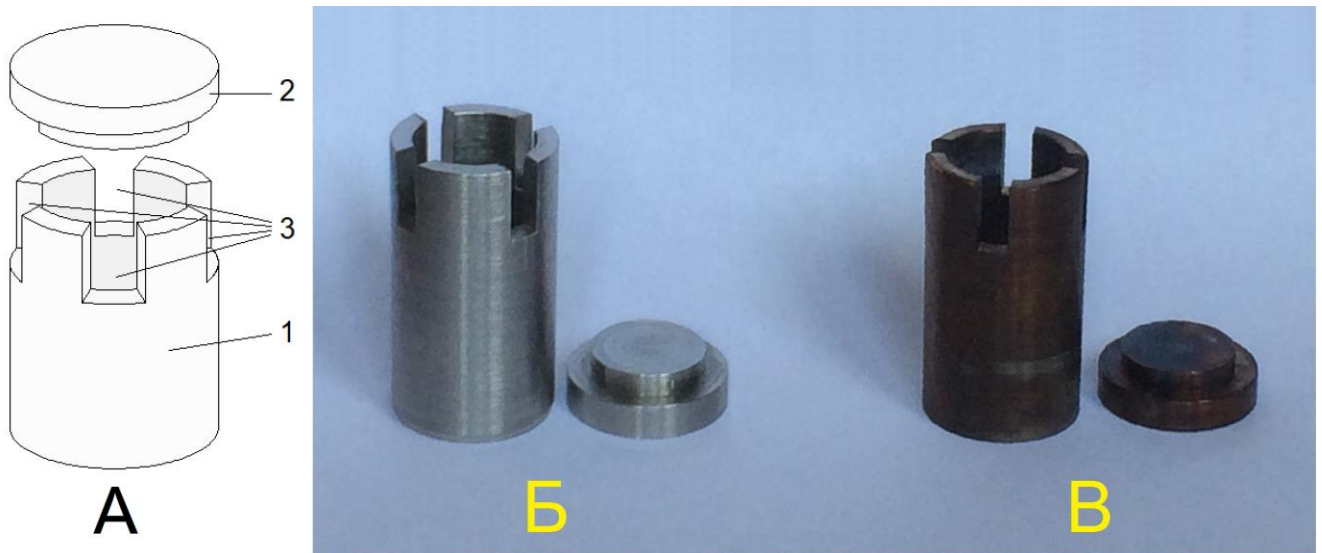


Рисунок 3. Дополнительный внутренний контейнер для обработки твердого образца ВФ [154]: А – схематическое изображение (1 – корпус контейнера; 2 – крышка; 3 – окна для обеспечения проникновения флюидной фазы – паровой или СК); Б – контейнер до обработки; В – С контейнер, обработанный в среде ВФ (400°C, плотность флюида 0.25 г/см³)

Описанное выше решение позволяет в какой-то мере избежать негативного влияния переконденсации воды и попадания ее на образец. Однако оно не всегда может предотвратить более сложные неконтролируемые эффекты, вызываемые фазовыми переходами в воде. Перечислим лишь некоторые из них.

1. Если к моменту достижения критической температуры в системе сохраняется жидкая фаза (в том числе – за счет воды, которая дополнительно образуется в химической реакции), непосредственно в критической точке возникают флуктуации плотности. При наличии градиентов температур и ввиду зависимости давления воды от температуры могут появляться сложные динамические явления, сильно усложняющие картину тепло- и массопереноса.

2. Возникновение застойных зон, содержащих жидкую воду. Такие зоны могут служить буферами, в которых концентрируются отдельные компоненты реакционной смеси, например, низколетучие или хорошо растворимые в жидкой воде; это может приводить к разнонаправленным последствиям:

(а) хорошо растворимые компоненты выводятся из реакции, в результате чего их действующая концентрация отличается от расчетной и возникают ошибки в кинетическом описании;

(б) в процессе прогрева реактора при достижении температуры в застойной зоне выше точки росы, либо выше критической температуры, возможен резкий вброс реакционных компонентов в объем реактора и всплеск скорости процесса, который может ошибочно интерпретироваться как "неаррениусовский" рост реакционной способности.

3. Циркулирующие восходящие потоки пара и нисходящие потоки жидкости при непрерывном процессе испарения/переконденсации воды могут приводить не только к дополнительному перемешиванию в реакторе, но и к непрерывному пространственному переносу отдельных компонентов из одной зоны системы в другую. Это будет приводить к неравномерному распределению компонентов в системе и оказывать влияние на скорость реакции, не описываемое законами химической кинетики.

4. Различие молекулярной подвижности и реакционной способности в жидкой и паровой фазах может неконтролируемым образом сказываться на скоростях процессов в системе ввиду наложения более простых (диффузионные осложнения) и более сложных (например, "клеточного") эффектов.

В случае ВФ с высокими параметрами (температура, давление) усложняется выполнение требования обеспечить химическую инертность в сочетании с высокой механической прочностью стенок автоклава. Это приводит к сильному удорожанию аппаратуры, либо вызывает необходимость поиска компромиссных решений. По-видимому, не существует универсальных рекомендаций при выборе материалов для всех возможных типов процессов, проводимых с участием воды. Но надо при этом весьма аккуратно относиться к возможности применения раз найденных решений для других – пусть и аналогичных – случаев.

Так, например, при использовании нержавеющей сталей для изготовления реакционных сосудов следует учитывать, что эти материалы представляют собой высоколегированные сплавы на основе железа, содержащие другие металлы – хром, никель, титан, марганец, ванадий и др. Если для каких-то применений их наличие в системе и даже переход в реакционную среду ("выщелачивание") непринципиальны, то в других случаях они могут оказывать большое влияние либо на свойства получаемых материалов, либо на протекание процесса. Даже небольшое загрязнение ВФ ионами переходного металла из материала реактора может привести к неустранимому загрязнению синтезируемых материалов, а также играть роль активаторов или, наоборот, ингибиторов синтеза.

Кроме того, компоненты нержавеющей сталей придают их поверхности особые свойства, в том числе – каталитические, которые могут проявляться в случае протекания реакций в присутствии молекулярного водорода или кислорода. Нельзя исключить и возможность диссоциации воды на поверхности. В зависимости от свойств флюида, преобладающим может быть катализ либо в объеме флюидной фазы за счет перешедших в нее ионов переходного металла, либо на стенках реактора. В зависимости от существа протекающего химического процесса более высокой каталитической активностью может обладать

металлическая поверхность реакционного сосуда либо в восстановленном, либо в окисленном состоянии. Для процессов, исследуемых в данной работе, это не имеет определяющего значения. Тем не менее, следует отметить, что при обработке в ВФ состояние поверхности нержавеющей стали в значительной степени изменяется (см. рисунки 3Б и 3В).

2.5.2 Обработка предшественников катализатора в среде водных флюидов

Обработка аморфного кремнезема проводилась при 300–400°C в автоклавах из нержавеющей стали объемом 14–17 мл, помещаемых в печь СНОЛ, что позволило вести процесс в условиях минимальных градиентов температуры в реакционном пространстве. Обрабатываемые образцы (1–2 г) помещались в контейнер из нержавеющей стали, который устанавливался в автоклав на подставке выше уровня залитой в него воды, чтобы исключить контакт образца с жидкой фазой при проведении термopаровой обработки (ТПО) или обработки в ВФ выше критической точки. Расчетное количество воды соответствовало заданному коэффициенту заполнения свободного пространства автоклава γ и определенной плотности ВФ при полном испарении, которая не превышала 0.25 г/см³, т.е. была ниже плотности в критической точке (0.322 г/см³). Для проведения гидротермальной обработки вода заливалась внутрь контейнера с образцом.

Герметизированные автоклавы загружались в печь СНОЛ и нагревались до заданной температуры (70°C/ч). Такой прогрев требует около 5 ч, и превращения в твердом образце, очевидно, начинаются еще в процессе нагрева печи. Возможна альтернативная схема нагрева – загрузка автоклавов в уже прогретую печь. В этом случае быстрый нагрев может приводить к бурному выделению растворенных газов, что аналогично кипению залитой в автоклав воды, и неконтролируемому забросу жидкой фазы в образец, что недопустимо при проведении ТПО. В работе использованы оба режима нагрева, однако второй (загрузка в горячую печь) применялся только при относительно низких температурах (до 340°C) для исследования кинетики фазообразования.

3 ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА

3.1 Фазовый состав и каталитические свойства системы NaWMn/SiO_2 и ее компонентов

В данном разделе кратко рассмотрены основные закономерности, наблюдаемые при формировании системы NaWMn/SiO_2 и ее компонентов, под которыми подразумеваются системы, содержащие 1 и 2 нанесенных компонента, т.е. системы Na/SiO_2 , W/SiO_2 , Mn/SiO_2 , NaW/SiO_2 , NaMn/SiO_2 и NaWMn/SiO_2 .

Данные о фазовом составе свежеприготовленных образцов хорошо согласуются с соответствующими литературными данными (см., например, работы [109,155,156]). Образцы одинакового состава, полученные методами ПВ и ЗГ, имеют близкий фазовый состав: не содержащие Na образцы аморфны, в присутствии Na наблюдается образование α -кristобалита в качестве основной фазы. В существенно меньших количествах (в соответствии с их содержанием в образцах) обнаруживаются фазы Na_2WO_4 и Mn_2O_3 .

Данные о каталитических свойствах образцов различного состава представлены на рисунке 4. В соответствии с литературными данными, образцы,

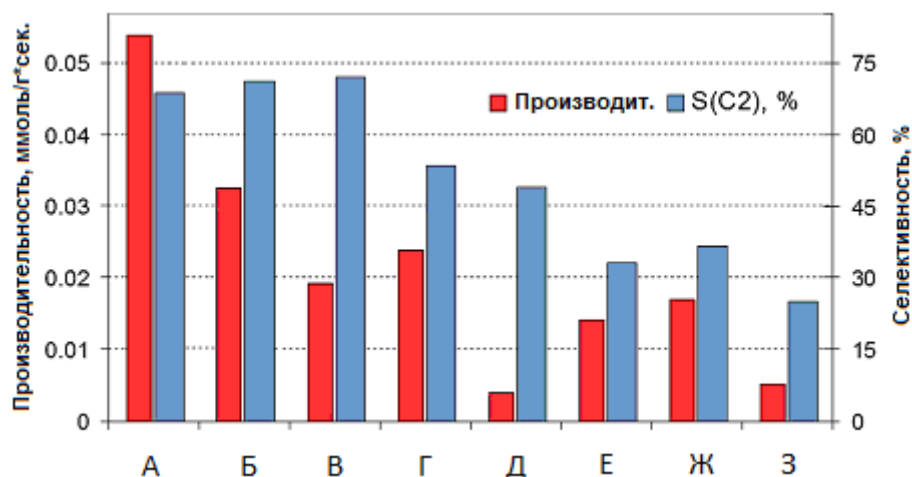


Рисунок 4. Производительность и селективность в процессе ОКМ образцов различного состава и образцов NaWMn/SiO_2 , полученных методами ПВ и ЗГ [157]: А – NaWMn/SiO_2 -ПВ; Б – NaWMn/SiO_2 -ЗГ; В – NaW/SiO_2 ; Г – NaMn/SiO_2 ; Д – Na/SiO_2 ; Е – WMn/SiO_2 ; Ж – Mn/SiO_2 ; З – W/SiO_2

содержащие все три компонента (Na, W, Mn), демонстрируют высокую селективность (выше 70%) по C₂-углеводородам при конверсии метана выше 15% (см. рисунок 4). При одинаковом химическом составе катализатор, полученный методом ПВ, значительно более активен по сравнению с катализатором, полученным методом ЗГ. Одно- и двухкомпонентные системы имеют значительно более низкие показатели. Образцы без Na (аморфные) гораздо менее селективны, а отсутствие окислительно-восстановительных катионов (W и особенно Mn) делает образцы гораздо менее активными по сравнению с содержащими эти катионы (см. рисунок 4). Другими словами, присутствие всех трех компонентов в системе имеет решающее значение для формирования системы с оптимальными каталитическими свойствами.

3.2 Поведение системы NaWMn/SiO₂ в процессах восстановления и реокисления

Эксперименты ТГА/МС показывают, что катализатор NaWMn/SiO₂, полученный методом ПВ, может быть восстановлен в потоках водорода и метана и реокислен в потоке O₂-содержащего газа при линейном нагреве.

Как показывают данные, приведенные на рисунках 5 и 6, водород является более активным восстановителем для этой системы по сравнению с метаном. В потоке H₂ потеря веса образцом NaWMn/SiO₂-ПВ начинается при температуре выше 300°C. При температуре выше 500°C восстановление становится более интенсивным (см. рисунок 5). Измеренная потеря массы соответствует ≈345 мкмоль O₂/г, что близко к эквиваленту восстановления катионов W и Mn до состояний W⁰ и Mn²⁺ в предположении, что весь вольфрам изначально находился в состоянии W⁶⁺, а среднее состояние окисления марганца было между Mn⁴⁺ и Mn³⁺. В этом случае отношение количества кислорода, выделяющегося при восстановлении вольфрама и марганца, составляет 1 : (0.14–0.28).

Форма кривой восстановления образца при восстановлении метаном более сложная. Значительная потеря массы начинается при температуре выше 600°C; одновременно наблюдается образование продуктов окисления метана –

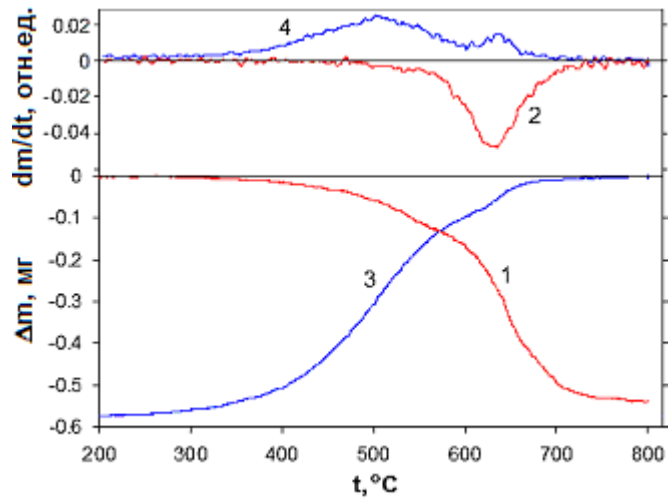


Рисунок 5. Кривые ТГ (1, 3) и ДТГ (2, 4), полученные при восстановлении образца NaWMn/SiO₂-ПВ в водороде (1, 2) и их реокислении (3, 4) [157]

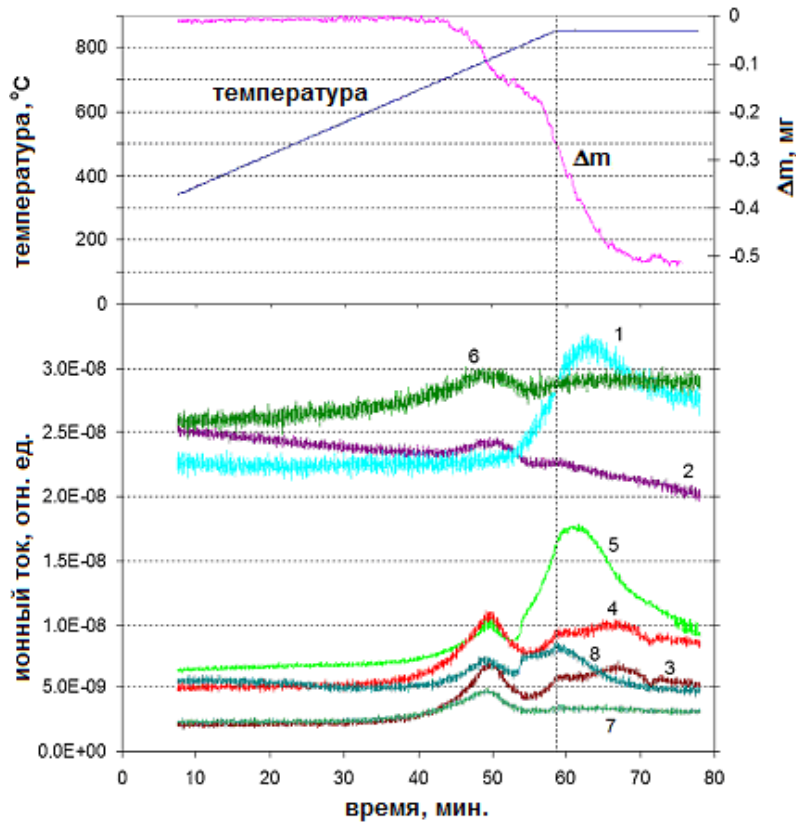


Рисунок 6. Кривая ТГ и МС-сигналы (ионные токи), полученные при восстановлении образца NaWMn/SiO₂-ПВ в метане, и их распределение [157]: 1 – $m/z = 2$ (H₂); 2 – $m/z = 18$ (H₂O); 3 – $m/z = 26$ (фрагмент этилена); 4 – $m/z = 27$ (фрагмент этилена); 5 – $m/z = 28$ (C₂H₄ + CO); 6 – $m/z = 29$ (фрагмент этана); 7 – $m/z = 30$ (C₂H₆); 8 – $m/z = 44$ (CO₂). Для кривых 2 и 5 масштаб уменьшен в 5 раз

соответствующие сигналы МС увеличиваются вместе с потерей массы при повышении температуры. Как видно на рисунке 5, двухступенчатый характер восстановления в этом случае гораздо более выражен. Потеря массы, измеренная на первом этапе, соответствует ≈ 105 мкмоль O_2/g , то есть около одной трети от общего количества, удаленного водородом.

Следует отметить, что на двух этапах потери массы образца в метане образуются разные газообразные продукты. На первом этапе восстановления ($600\text{--}820^\circ\text{C}$) происходит образование воды ($m/z = 18$), этана ($m/z = 29$ и 30), этилена ($m/z = 26, 27$) и CO_2 ($m/z = 44$). Что касается ионов с $m/z = 28$, то в этой области температур они могут быть отнесены как к этилену, так и к СО.

Состав выделившегося газа на второй стадии восстановления существенно отличается. Во-первых, не образуется значительного количества воды: несмотря на потерю массы, сравнимую с наблюдаемой на первом этапе восстановления, относительная интенсивность сигнала с $m/z = 18$ незначительна. В то же время образование водорода ($m/z = 2$) четко прослеживается. Интересно поведение сигнала с $m/z = 28$. Как следует из рисунка 6, при температурах выше 830°C отсутствует корреляция между сигналами с $m/z = 28$ и с $m/z = 26$ и 27 , которые определенно происходят от фрагментации молекул C_2 (вероятно, этилена). Таким образом, можно сделать вывод, что большая часть ионного тока при $m/z = 28$ в диапазоне $830\text{--}850^\circ\text{C}$ обусловлена присутствием монооксида углерода в газовой смеси. Кроме того, образование диоксида углерода ($m/z = 44$) на второй стадии окисления более выражено, чем на первой. Другими словами, селективность в отношении образования различных газообразных продуктов из метана при его окислении решеточным кислородом смешанного оксида $NaWMn/SiO_2$ существенно различается на двух стадиях восстановления оксида.

Можно также отметить, что кинетические особенности образования C_2 -углеводородов ($m/z = 26, 27, 29$ и 30) отличаются от тех, которые наблюдаются для оксидов углерода на второй стадии восстановления: в то время как сигналы с $m/z = 28$ и 44 начинают снижаться сразу после прекращения программы нагрева (т.е. когда процесс становится изотермическим), образование C_2 -углеводородов,

особенно этилена, продолжает расти при увеличении степени восстановления. Ввиду остановки программы нагрева при 850°C , можно лишь сказать, что второй этап восстановления начинается примерно при 830°C и продолжается с замедлением в изотермических условиях при 850°C . При восстановлении метаном конечная потеря массы меньше, но реальное количество удаленного кислорода не может быть точно оценено из-за коксообразования (см. ниже).

После восстановления как водородом, так и метаном образец может быть реокислен в потоке O_2 -содержащего газа. Основные особенности процессов реокисления представлены на рисунках 7Б и 7В. В обоих случаях оно начинается выше 200°C . При реокислении после восстановления в H_2 (см. рисунок 7В) кривая

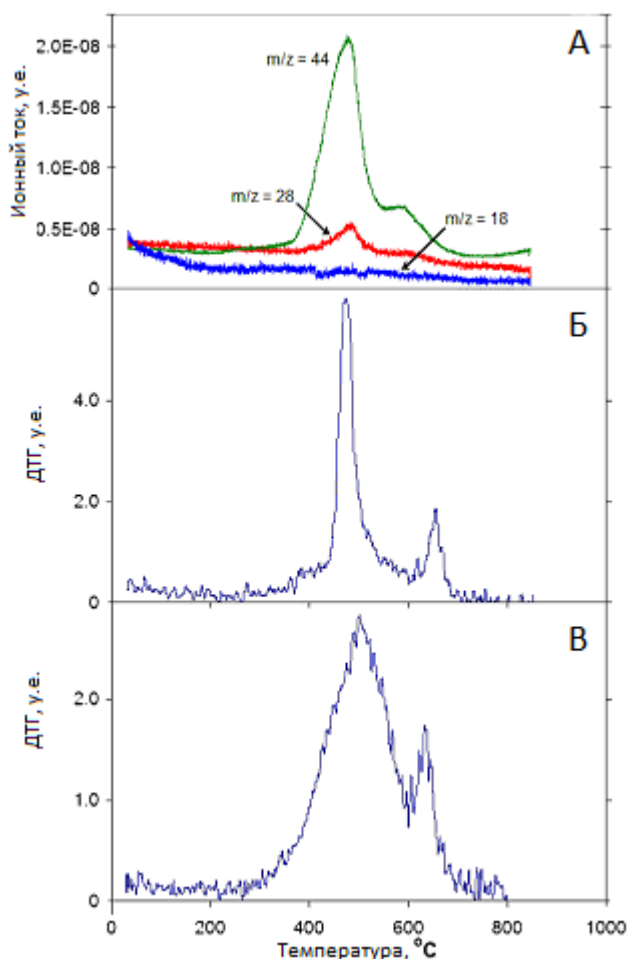


Рисунок 7. Данные, полученные при реокисления $\text{NaWMn/SiO}_2\text{-ПВ}$ [157]: А – МС-сигналы (ионные токи) CO ($m/z = 28$) и CO_2 ($m/z = 44$) (образец после восстановления в метане); Б, В – кривые ДТГ (образцы после восстановления в метане и в водороде соответственно)

ДТГ более гладкая. Если образец восстановлен в метане, после медленного нарастания скорости окисления наблюдается ее резкий рост при температуре около 440°C (см. рисунок 7Б). В случае и метана, и водорода: скорость окисления достигает максимума при 480–510°C и затем падает; наблюдается второй пик поглощения кислорода между 600°C и 700°C, после чего оно завершается.

Общее количество кислорода (прирост массы), потребленного на стадии реокисления, практически совпадает с потерей массы, наблюдаемой при восстановлении водородом (см. рисунок 7). Таким образом, можно сделать вывод, что очень глубокое восстановление образца (почти полное) является обратимым в смысле количества кислорода, который может быть удален и восполнен в окислительно-восстановительном цикле.

При восстановлении метаном такой баланс нарушается из-за коксообразования. Как уже указывалось, общее изменение массы в опытах с двумя восстановителями отличается: в случае с метаном оно несколько меньше, и в параллельных экспериментах наблюдается некоторая разница. Кроме того, в ходе реокисления в области наиболее интенсивного поглощения кислорода образуются оксиды углерода ($m/z = 28$ и 44 , см. рисунок 7А), однако значительного образования воды не наблюдается: изменение сигнала, соответствующего воде ($m/z = 18$), существенно не превышает уровень шума (см. рисунок 7В). Низкий уровень выделения воды в процессе реокисления после восстановления метаном свидетельствует о том, что оксиды углерода образуются в основном не из адсорбированных фрагментов молекулы метана (C_nH_x , где $x = 1-3$), а из углеродистых отложений с очень низким содержанием водорода.

Наиболее очевидным объяснением одновременного образования H_2 и углеродистых отложений было бы разложение метана на поверхности восстановленного W. Известно, на дисперсных W и Mo и их карбидах протекает неокислительная конверсия метана в высшие углеводороды [158–160]. В отличие от этого, на массивных металлах метан разлагается на H_2 и углерод [158]. Однако последний процесс является высокоактивированным. Как было сказано выше, во время восстановления метана образуется значительное количество продуктов

ОКМ (углеводороды C_2), а метильные радикалы, как известно, являются активными промежуточными продуктами при образовании продуктов ОКМ из метана. Согласно данным [161,162], металлический молибден (который является родственником вольфраму и ведет себя аналогичным образом, в частности, при взаимодействии с метаном в отсутствие кислорода) может активно захватывать метильные радикалы в широком диапазоне температур. Если при низких температурах это приводит к образованию метана, H_2 и CO [161], то при повышенных адсорбированные радикалы подвергаются быстрому последовательному дегидрированию [162], сопровождающемуся образованием молекулярного водорода и углеродистых отложений – источника оксидов углерода при повторном окислении. Выделение значительного количества молекулярного H_2 одновременно с углеводородами C_2 и в сопоставимых с ними количествах (см. рисунок б), указывает на образование кокса в результате разложения радикалов CH_3 на второй ступени восстановления (выше $830^\circ C$), в то же время нельзя исключить и прямое разложение метана.

Высокая экзотермичность окисления углеродистых отложений объясняет разницу в форме кривых окисления для образцов, восстановленных в водороде и в метане: резкое увеличение скорости реокисления во втором случае связано с дополнительным выделением тепла *in situ* за счет окисления кокса, что приводит к перегреву образца и ускорению процесса.

В целом, общие черты реокисления образцов, восстановленных водородом и метаном аналогичны, что указывает на одинаковое состояние твердого тела, восстановленного этими двумя восстановителями. Такое восстановление обратимо в смысле количества кислорода, которое может быть удалено и восполнено в окислительно-восстановительном цикле. Это не означает, что в процессе реокисления образец возвращается точно в исходное состояние, то есть полностью восстанавливается не только его стехиометрия, но и исходная структура. При этом полученные данные показывают, что скорость реокисления при типичных температурах ОКМ намного выше скорости восстановления метаном, поэтому при работе катализатора в стационарных условиях глубокое

восстановление системы не достигается, и ее объемная структура не должна разрушаться в ходе окислительно-восстановительного цикла.

3.3 Термопрограммированная десорбция кислорода

Многостадийный характер восстановления и окисления NaWMn/SiO_2 , описанный в предыдущем разделе, предполагает наличие неоднородных свойств у прочно связанного кислорода, который часто отождествляют с "решеточным" и который может быть удален при восстановлении. Кроме того, его свойства могут меняться в ходе окислительно-восстановительных процессов.

При нагревании предварительно окисленного образца NaWMn/SiO_2 -ПВ в потоке He не наблюдается выделения кислорода при температурах ниже 600°C . Таким образом, можно предположить, что на поверхности смешанного оксида NaWMn/SiO_2 нет значительного количества слабосвязанного адсорбированного кислорода.

Фиксируемое выделение кислорода в потоке He начинается около 640°C (см. рисунок 8). Во время нагрева и выдержки при 800°C образец выделяет около $16 \text{ мкмоль O}_2/\text{г}$, т.е. около 4.5% от того количества, которое может быть удалено при восстановлении в водороде. С учетом величины удельной площади поверхности образца NaWMn/SiO_2 -ПВ ($4.3 \text{ м}^2/\text{г}$), это составляет около 10% формального поверхностного монослоя.

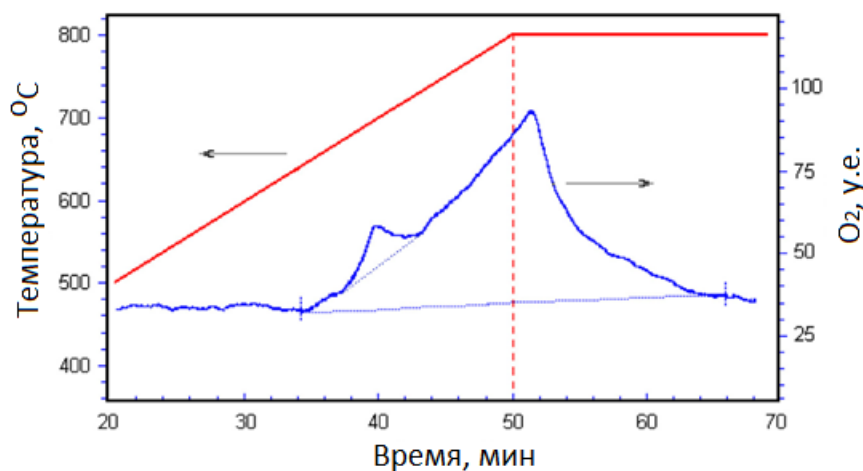


Рисунок 8. ТПД- O_2 из предварительно окисленного образца NaWMn/SiO_2 -ПВ [157]: красная – кривая нагрева; синяя – кривая выделения кислорода

Характеристики пика ТПД- O_2 (диапазон температур, форма, количество выделившегося O_2) очень хорошо воспроизводятся в повторных циклах десорбции-реокисления. Последнее говорит о том, что удаление кислорода из образца полностью обратимо и не приводит к существенным изменениям в его структуре и реакционной способности.

Как следует из рисунка 8, форма кривой ТПД- O_2 может быть представлена как суперпозиция "плавного" выделения кислорода, которое начинается около 640°C , и "горба", который всегда присутствует на кривой. Важно отметить, что одна из фаз, присутствующих в образце, а именно вольфрамат натрия, плавится при 698°C [98]. Данная температура очень близка к положению максимума "горба" на кривой ТПД- O_2 . Последнее заставляет предположить, что этим фазовым переходом стимулируется более интенсивное выделение кислорода в одном из компонентов, присутствующих в системе. Такое поведение, часто наблюдается в химических превращениях в конденсированной фазе, особенно проводимых в режиме программированного нагрева. Общее объяснение этого эффекта связано со спонтанно возрастающей подвижностью структурных единиц твердых веществ-реагентов в области параметров (прежде всего, температуры), близких к точке фазового перехода.

Летучесть свободного вольфрамата натрия может вызвать некоторое изменение химического состава в ходе экспериментов. Однако существенных изменений в окислительно-восстановительном поведении в повторных циклах не наблюдалось, поэтому либо его потеря в ходе этих экспериментов незначительна, либо находится в пределах, где она не оказывает влияния на исследуемое поведение.

Эксперименты ТПД- O_2 того же типа с другими системами (см. рисунок 9) показали, что:

- количество кислорода, десорбированного из образца того же состава, но полученного методом ЗГ, существенно меньше, а также снижается во втором цикле, в отличие от образца, полученного методом ПВ;

- выделение кислорода из образцов другого состава (содержащих один или два легирующие элементы) гораздо менее выражено и практически не обратимо в повторных циклах, а в некоторых случаях пренебрежимо мало.

Таким образом, поведение исследуемых образцов при ТПД-О₂ сильно коррелирует с их каталитическими свойствами в процессе ОКМ.

3.4 Последовательное импульсное окисление/восстановление

Как показывают эксперименты по ТПД-О₂, наиболее каталитически эффективная исследуемая система – образец NaWMn/SiO₂-ПВ – может обратимо выделять относительно слабо связанный кислород при температурах, близких к температуре протекания процесса ОКМ. Представленные далее эксперименты были проведены с целью выяснить, может ли эта форма кислорода взаимодействовать с метаном, другими словами, в какой степени каталитическая активность может быть связана с его присутствием в образце.

Последовательные импульсы кислорода и метана подавались на вышеупомянутый образец, предварительно окисленный в кислороде и продутый в течение 1 ч в потоке He при 800°C. С одной стороны, при этой температуре

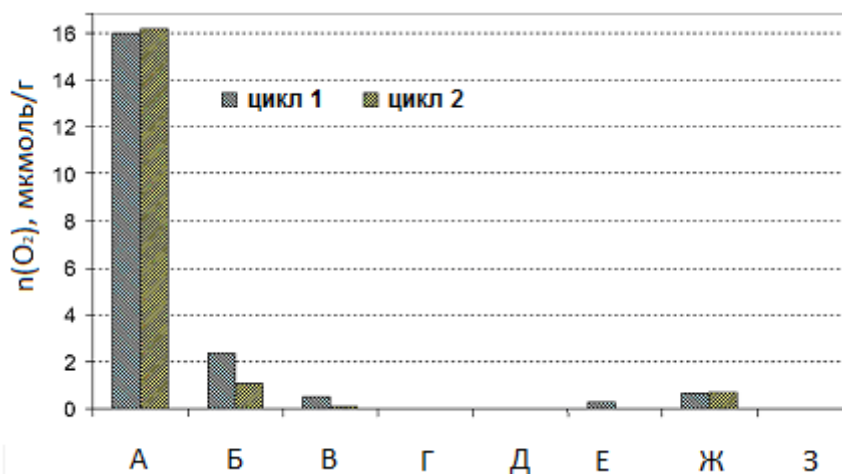


Рисунок 9. Количество кислорода, выделившегося из образцов различного состава и образцов NaWMn/SiO₂, полученных методами ПВ и ЗГ, в режиме ТПД-О₂ в двух первых циклах окисления-десорбции [157]: А – NaWMn/SiO₂-ПВ; Б – NaWMn/SiO₂-ЗГ; В – NaW/SiO₂; Г – NaMn/SiO₂; Д – Na/SiO₂; Е – WMn/SiO₂; Ж – Mn/SiO₂; З – W/SiO₂

реакция ОКМ эффективно протекает на этом катализаторе в стационарном режиме. С другой стороны, согласно данным ТПД-О₂, время жизни удаляемой формы кислорода может находиться в диапазоне временных задержек между импульсами различных газов, доступных в экспериментах. Кроме того, согласно данным ТГА-МС, при этой температуре метан может взаимодействовать с прочно связанным кислородом решетки.

Результаты, представленные на рисунке 10, показывают, что в таком режиме действительно образуются продукты окисления метана. Их концентрация резко снижается при увеличении времени τ между импульсами кислорода и метана в потоке He. Скорость образования C₂-углеводородов уменьшается в ≈ 3.7 раза, а CO₂ и CO уменьшается в 4.2 раза и более чем в 6 раз соответственно. Таким образом, селективность по C₂-углеводородам увеличивается с 89% до 91%, что может отражать уменьшение вклада последовательного окисления продуктов ОКМ в оксиды углерода при уменьшении их концентрации.

С учетом результатов экспериментов ТГА-МС и ТПД-О₂ можно связать скорости окисления метана в режиме чередующихся импульсов O₂/CH₄ с его

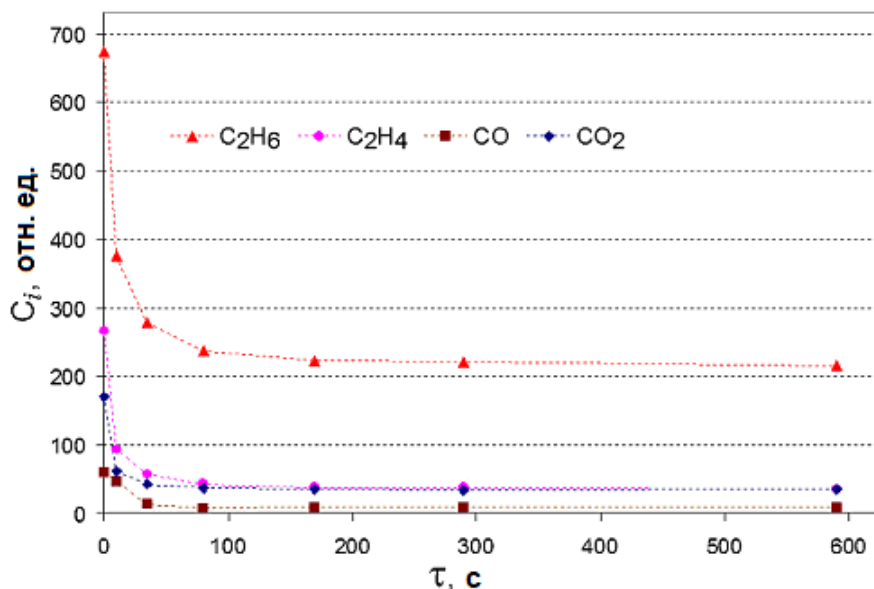


Рисунок 10. Зависимость концентрации продуктов окисления метана, образующихся в процессе импульсного восстановления образца NaWMn/SiO₂-ПВ, от времени между импульсами кислорода и метана [157]

взаимодействием с двумя различными формами кислорода. Действительно, в двух крайних случаях реализуются противоположные ситуации с точки зрения присутствия различных форм кислорода и их взаимодействия с метаном:

(1) $\tau \rightarrow \infty$ – соответствует состоянию, когда образец выделил весь кислород, который может быть удален в режиме термодесорбции; как видно из рисунка 10, это состояние характеризуется относительно низкой скоростью взаимодействия с метаном и высокой селективностью по ОКМ;

(2) $\tau = 0$ – в этом случае в газовой фазе одновременно присутствуют два реагента, т.е. имитируется стационарная работа катализатора; рисунок 10 показывает, что в этом состоянии скорость превращения метана максимальна, в то же время селективность по ОКМ ниже, чем при увеличении τ ; в этом состоянии содержание реакционноспособного кислорода, удаляемого из образца в режиме ТПД- O_2 , достигает максимума; соответственно, его вклад в общую скорость превращения метана в импульсном режиме преобладает.

В промежуточном состоянии скорость реакции должна отражать уменьшение концентрации слабосвязанного кислорода. Можно предположить, что скорость взаимодействия метана с более сильно связанным кислородом (который не может быть удален в режиме термодесорбции) не зависит от времени между импульсами кислорода и метана и что реакционная способность более слабо связанного кислорода является однородной, т.е. не зависит от его концентрации в образце. Тогда можно записать

$$\frac{W_\tau - W_\infty}{W_0 - W_\infty} = \frac{C_\tau - C_\infty}{C_0 - C_\infty} = \frac{\theta_\tau}{\theta_0}, \quad (22)$$

где τ – время между импульсами кислорода и метана; C_τ , C_0 , C_∞ – текущая общая концентрация продуктов окисления метана при заданном значении τ , их концентрация при $\tau = 0$ и $\tau \rightarrow \infty$; W_τ , W_0 , W_∞ – соответствующие скорости взаимодействия метана с образцом; θ_τ и θ_0 – текущая поверхностная концентрация слабосвязанного кислорода и ее начальное значение (при $\tau = 0$).

Уравнение (22) позволяет проанализировать кинетику десорбции более слабо связанного кислорода по данным рисунка 10 и высказать некоторые

соображения относительно его состояния. Действительно, если этот кислород присутствует в образце в двухатомной форме, то можно ожидать того, что кинетика его десорбции следует уравнению первого порядка. Напротив, десорбция атомарного кислорода в виде молекулы O_2 скорее всего должна следовать кинетике второго порядка относительно θ_t . Соответственно, кривые десорбции будут давать прямые линии в разных координатах в соответствии с интегральными формами кинетических уравнений первого и второго порядка. С учетом (22), соответствующие уравнения должны выглядеть следующим образом:

$$\ln \frac{C_0 - C_\infty}{C_t - C_\infty} = k \cdot \tau, \quad (23)$$

в случае кинетики первого порядка, и

$$\frac{C_0 - C_\infty}{C_t - C_\infty} - 1 = k \cdot \tau, \quad (24)$$

в случае кинетики второго порядка. Величина k – константа скорости реакции.

Как следует из данных рисунка 11, описание в соответствии с кинетикой второго порядка десорбции более слабо связанного кислорода значительно лучше соответствует экспериментальным наблюдениям. Это говорит о том, что этот кислород, скорее всего, присутствует в образце в атомарной форме.

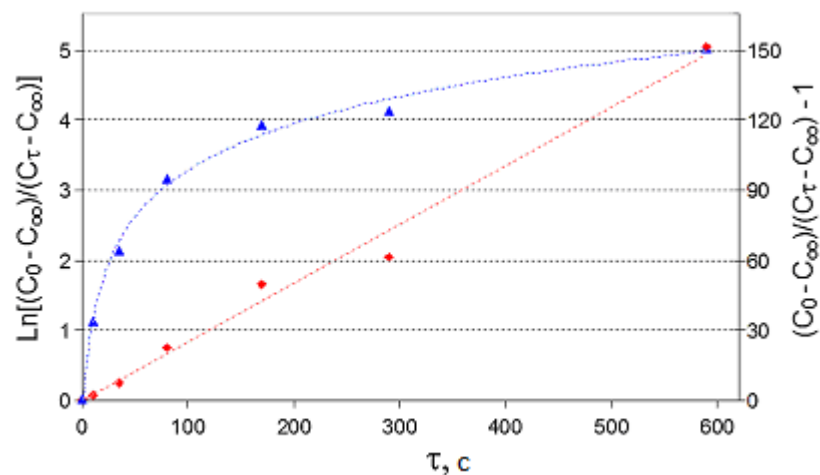


Рисунок 11. Кинетика спада общей концентрации продуктов превращения метана при восстановлении образца [157]: синяя кривая – в координатах уравнения (23); красная – в координатах уравнения (24)

Согласно полученным данным, содержание относительно слабо связанного кислорода в образце изменяется во временном промежутке 10^1 – 10^2 с. С другой стороны, в стационарном режиме при той же температуре характерное время каталитического превращения намного меньше (10^{-1} – 1 с). Это позволяет предположить, что обсуждаемая форма кислорода может быть ответственна за протекание окислительно-восстановительного цикла в процессе стационарного катализа. Поэтому в условиях кинетических измерений [78] (относительно низкие температуры около 640°C , малое время контакта, низкая конверсия) наблюдаемая кинетика хорошо описывается уравнением Марса–ван-Кревелена.

На основании приведенных данных можно предположить, что обе формы "решеточного" кислорода (более сильно и относительно слабо связанные), присутствующие в оксидной системе NaWMn/SiO_2 , могут быть ответственны за ее каталитические свойства в реакции ОКМ. В ходе дальнейших экспериментов вопрос об участии этих двух форм в каталитическом процессе был решен с более высокой определенностью.

3.5 Термохимия реакционноспособного кислорода системы NaWMn/SiO_2

Эксперименты по десорбции кислорода из системы NaWMn/SiO_2 , описанные в предыдущем разделе, ограничивались температурой 800°C . Если поднять температуру до 850°C объем выделившегося кислорода заметно возрастает, однако дальнейшее увеличение температуры до 900°C не приводит к дополнительному выделению кислорода (см. таблицу 3).

Таблица 3. Влияние конечной температуры нагрева на количество кислорода, десорбирующегося в потоке инертного газа [163]

Температура, $^\circ\text{C}$	$n(\text{O}_2)$, мкмоль/г
800	34.5
850	56.3
900	56.4

Эксперименты по реокислению образца NaWMn/SiO_2 , из которого был предварительно удален "слабосвязанный" кислород показали, что в первом импульсе количество поглощенного кислорода составило 28%, а теплота его присоединения – 188 кДж/моль. При этом доля поглощенного O_2 в каждом следующем импульсе снижается. Как видно из данных, представленных на рисунке 12, величина теплового эффекта мало меняется в первых 7-ми импульсах, после чего несколько снижается, что может быть связано с неоднородностью энергетических состояний кислорода решетки, либо – с изменением энергии решетки по мере реокисления.

Как было указано выше, количество удаляемого при десорбции кислорода зависит от конечной температуры нагрева. При этом начальная (в первом импульсе) теплота присоединения кислорода не зависит от температуры десорбции. Это позволяет заключить, что при температуре 800–900°C, соответствующей оптимальным каталитическим свойствам системы NaWMn/SiO_2 , происходит десорбция кислорода из позиций, имеющих одно и то же катионное окружение.

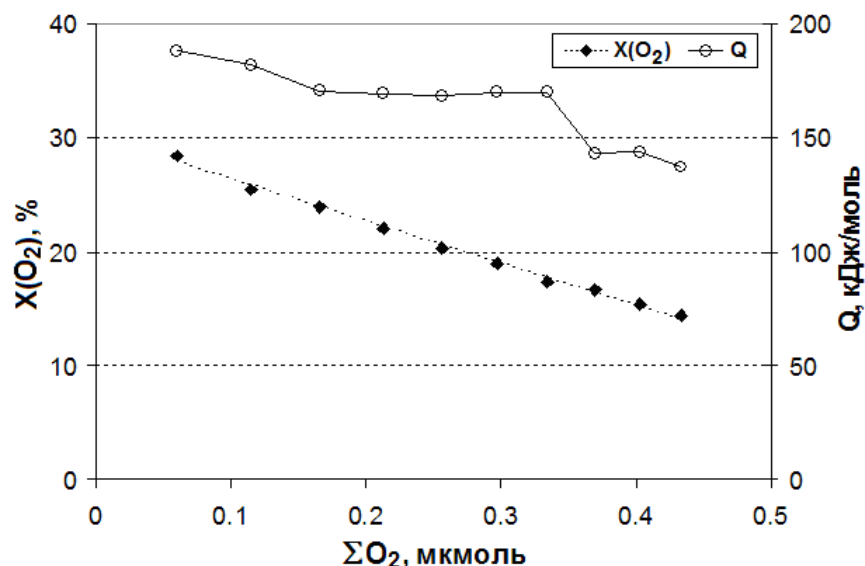


Рисунок 12. Зависимость степени превращения кислорода в импульсе $X(\text{O}_2)$ и теплоты реокисления Q от количества кислорода, поглощенного образцом NaWMn/SiO_2 в процессе реокисления после десорбции при 850°C [163]

Эксперименты с варьированием температуры реокисления показали (см. таблицу 4), что количество теплоты на 1 моль присоединенного кислорода не зависит от температуры, при которой ведется реокисление. В этом случае количество поглощенного в первом импульсе кислорода возрастает с ростом температуры, что указывает на активированный характер процесса.

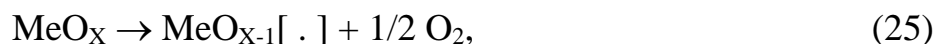
Данные таблицы 4, позволяют оценить эффективную энергию активации E_a процесса присоединения кислорода. Приведенные на рисунке 12 данные показывают, что величина конверсии кислорода линейно снижается по мере его присоединения к смешанному оксиду, что указывает на близкий к первому порядок процесса по восстановленным центрам. Если предположить, что процесс является также реакцией первого порядка по газообразному O_2 , рассчитанное по данным таблицы 4 значение E_a составляет 4.6 ккал/моль. Низкая величина E_a в сочетании с высокой температурой, при которой наблюдается заметное поглощение кислорода, указывает на сложный характер процесса. Присоединению кислорода предшествует стадия, протекание которой невозможно при относительно невысоких температурах.

Таким образом, экспериментально определенная теплота присоединения "слабосвязанной" формы кислорода, содержащейся в смешанном оксиде $NaWMn/SiO_2$, составляет в среднем 180 кДж/(моль O_2). На основании этой величины может быть рассчитана энергия связи этого кислорода с решеткой оксида $E_{(Me-O)}$. Если предположить, что измеряемая величина теплового эффекта

Таблица 4. Влияние температуры реокисления на количество кислорода, поглощаемого в первом импульсе, и тепловой эффект реокисления [163]

Температура, °С	Поглощение O_2 , %	Тепловой эффект, кДж/(моль O_2)
500	21	178
525	28	188
550	40	186
575	49	183

не включает энергию перестройки кристаллической решетки, т.е. процесс обратимого выделения и поглощения кислорода протекает в пределах фазовой однородности оксида через образование и заполнение кислородных вакансий



где $[\cdot]$ – кислородная вакансия, то величина $E_{(\text{Me-O})}$ может быть рассчитана по уравнению

$$E_{(\text{Me-O})} = 0.5 \cdot (Q_{\text{реок}}(25) + D(\text{O}_2)). \quad (26)$$

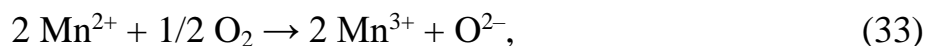
Здесь $Q_{\text{реок}}(25)$ – количество тепла, выделяющееся на моль поглощенного O_2 при реокислении по реакции (25), $D(\text{O}_2)$ – энергия диссоциации молекулы O_2 .

Рассчитанная на основании уравнения (26) величина $E_{(\text{Me-O})}$ для кислорода, десорбирующегося при температурах до 900°C , составляет 337 кДж/моль. Ввиду того, что энергетические характеристики кислорода в координационных сферах катионов марганца и вольфрама в их оксидах сильно различаются, полученная величина теплового эффекта присоединения кислорода позволяет предположить, с какими катионами он связан в смешанном оксиде. В таблице 5 приведены реакции перехода между оксидами марганца и вольфрама при присоединении кислорода и величины их тепловых эффектов, рассчитанные на основании справочных данных о стандартных теплотах образования оксидов [87,88].

Таблица 5. Расчетные величины тепловых эффектов при образовании различных оксидов марганца и вольфрама на 1 моль поглощенного кислорода [99]

Переход	Q, кДж/(моль O_2)	Реакция
$\text{W}^0 \rightarrow \text{W}^{4+}$	588	$\text{W} + \text{O}_2 \rightarrow \text{WO}_2 \quad (27)$
$\text{W}^{4+} \rightarrow \text{W}^{6+}$	506	$2 \text{WO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{WO}_3 \quad (28)$
$\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$	465	$6 \text{MnO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Mn}_3\text{O}_4 \quad (29)$
$\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$	375	$4 \text{MnO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Mn}_2\text{O}_3 \quad (30)$
$\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$	196	$4 \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 6 \text{Mn}_2\text{O}_3 \quad (31)$
$\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$	171	$2 \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{MnO}_2 \quad (32)$

Как можно видеть, в случае оксидов Mn теплота присоединения кислорода зависит не только от степени окисления ионов марганца в начальном и конечном оксиде, но в значительной степени и от того, как при этом меняется кристаллическая структура. Так несмотря на то, что в реакциях (29)–(31) формально происходит один и тот же переход

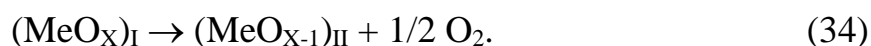


тепловые эффекты этих реакций сильно различаются. Последнее связано с тем, что в реакциях (29)–(31) происходит изменение структуры оксидов, в связи с чем их тепловой эффект включает изменение энергии кристаллической решетки.

Поскольку реакция образования гаусманита Mn_3O_4 из MnO и Mn_2O_3 является экзотермической, можно утверждать, что энергия его кристаллической решетки является более высокой, чем у оксидов, в составе которых ионы марганца имеют формально единственную степень окисления: (2+) в MnO и (3+) в Mn_2O_3 . Соответственно, реакция (29) с образованием устойчивой структуры гаусманита имеет более высокий тепловой эффект, чем реакция (31), в которой гаусманит превращается в Mn_2O_3 .

Если предположить, что реокисление образца NaWMn/SiO_2 протекает изоморфно, т.е. без изменения структуры решетки, в которой находится меняющийся степень окисления катион Mn, то наблюдающийся тепловой эффект при окислении Mn^{2+} до Mn^{3+} должен быть промежуточным между значениями тепловых эффектов реакций (29) и (31), т.е. быть заведомо выше 196 кДж/(моль O_2). В этом случае экспериментально полученная теплота присоединения относительно слабо связанной формы кислорода NaWMn/SiO_2 , равная 180 кДж/моль, наиболее вероятно соответствует окислению Mn^{3+} до Mn^{4+} .

Если же при десорбции O_2 и реокислении происходит перестройка структуры оксида, интерпретация полученной величины теплоты реокисления становится более сложной. Действительно, в этом случае должен протекать процесс, отличающийся от описываемого уравнением реакции (25), а именно



Его тепловой эффект на один моль O_2 может быть рассчитан как

$$Q_{\text{реок}}(34) = -2 \cdot \Delta H(34) = -2 \cdot [\Delta H_f(\text{MeO}_{x-1}) - \Delta H_f(\text{MeO}_x)], \quad (35)$$

где ΔH_f – энтальпии образования соответствующих оксидов, имеющих разную стехиометрию и образующих кристаллические фазы разного строения.

Следует отметить, что именно по формуле (35) определяются величины, приведенные в таблице 5. При этом сравнение уравнений (26) и (28) показывает, что величины $Q_{\text{реок}}(25)$ и $Q_{\text{реок}}(34)$ определяются разными энергетическими параметрами и, следовательно, в общем случае не могут совпадать.

Это означает, что величины тепловых эффектов, вычисленные на основании табличных значений энтальпий образования индивидуальных оксидов, в общем случае не могут использоваться для оценки энергии связи "решеточного" кислорода, участвующего в процессах гетерогенного катализа, протекающих по окислительно-восстановительному механизму. В зависимости от того, более или менее энергетически стабильной является решетка образующегося при окислении оксида по сравнению с исходным, величина, определенная по формуле (26), будет верхней или нижней оценкой величины энергии связи кислорода, которая может входить в активационные параметры стадий по механизму Марса–ван-Кревелена.

Определенная величина теплоты присоединения кислорода 180 кДж/моль близка к приведенным в таблице 5 величинам для реакций (31) и (32), в которых происходят переходы $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ и $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ соответственно. Минимальная температура, при которой наблюдалась десорбция кислорода, составила 575°C. Она близка к приведенной в справочной литературе (см., например, [87,88]) температуре термического разложения оксида MnO_2 (550°C), что могло бы указывать на то, что измеряемая величина теплового эффекта реокисления соответствует переходу $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$. Однако как литературные данные [21,121,164], так и данные этой работы указывают на то, что в окисленном состоянии образцы NaWMn/SiO_2 содержат фазу Mn_2O_3 . Это делает предпочтительным отнесение измеренной величины к переходу $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$.

3.6 Термопрограммированное восстановление системы NaWMn/SiO₂ и ее компонентов и последующее реокисление

При восстановлении образца NaWMn/SiO₂ на кривой ТПВ наблюдается две стадии (пика) поглощения водорода (см. рисунок 13). На первой при 500–700°С количество поглощенного H₂ составляет 97 мкмоль/г; на второй при 700–850°С – 443 мкмоль/г. Если предварительно прогреть образец в токе Ar до температуры 850°С, то при последующем восстановлении в водороде первый "низкотемпературный" пик не наблюдается. Это позволяет заключить, что при температурах 500–700°С происходит удаление из образца более слабо связанной формы кислорода, которая, как было показано выше, также может быть удалена из образца при десорбции в гелии. Результаты ТПВ образца NaWMn/SiO₂ хорошо согласуются с данными работ [126,165–167]. В них также сообщается о наличии двух аналогичных температурных областей восстановления данной оксидной

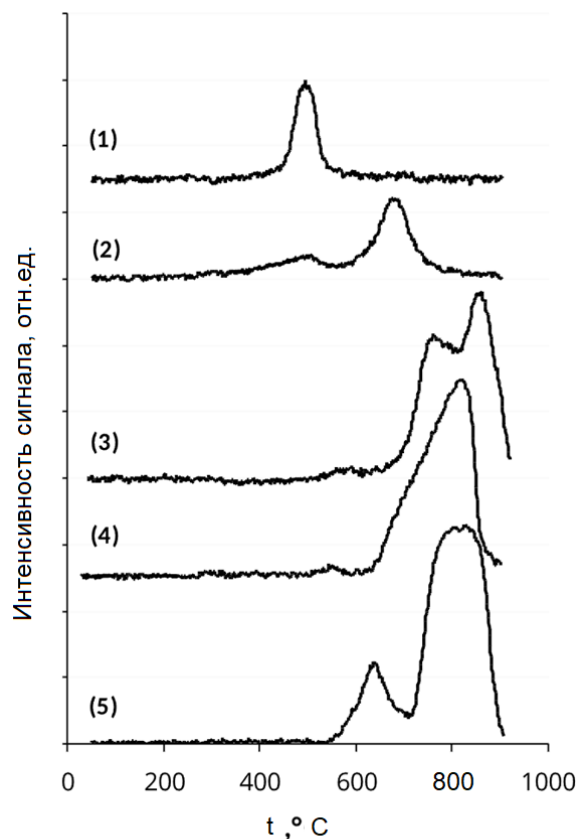


Рисунок 13. ТПВ образцов [163]: 1 – Mn/SiO₂; 2 – NaMn/SiO₂; 3 – W/SiO₂; 4 – NaW/SiO₂; 5 – NaWMn/SiO₂

системы. Авторы цитируемых работ полагают, что первый и второй пики на кривой ТПВ наиболее вероятно соответствуют восстановлению катионов марганца и вольфрама соответственно. Действительно, если предположить, что при окислении кислородом при 500°C весь марганец, находящийся в образце, был окислен до степени окисления (3+), то количество поглощенного водорода на первой стадии соответствует восстановлению Mn^{3+} до Mn^{2+} .

Однозначное отнесение второго пика при восстановлении лишь на основании количества поглощенного водорода затруднительно ввиду неоднозначности сделанного выше заключения о переходе $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$ в режиме десорбции кислорода. В данном случае количество поглощенного водорода может соответствовать как переходам $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$ и $W^{6+} \rightarrow W^{4+}$, так и только восстановлению вольфрама от состояния W^{6+} до W^{5+} и W^{4+} и частично – до W^0 .

ТПВ образца $NaMn/SiO_2$ также имеет двухступенчатый характер. На кривой ТПВ (см. рисунок 13) наблюдается две стадии поглощения водорода – при 400–550°C и 600–800°C (количество поглощенного H_2 60 мкмоль/г и 130 мкмоль/г соответственно). Если же в системе отсутствует Na, то поглощение водорода при 400–550°C заметно возрастает (до 103 мкмоль/г), а при дальнейшем увеличении температуры восстановления не наблюдается (см. рисунок 13). Таким образом, можно заключить, что наличие в образце ионов Na приводит к смещению температурного диапазона восстановления ионов Mn при суммарном увеличении количества поглощенного водорода. Также следует отметить, что для $NaMn/SiO_2$ поглощение водорода при 600–800°C соответствует количеству кислорода, удаляемому из $NaWMn/SiO_2$ при десорбции. При этом если предварительно прогреть образец $NaMn/SiO_2$ в токе аргона до 850°C, то при последующем восстановлении поглощения водорода в этой области не наблюдается.

Восстановление образца NaW/SiO_2 происходит в две стадии (рисунок 13): при 500–600°C и 600–850°C (количество поглощенного H_2 10 мкмоль/г и 373 мкмоль/г соответственно). Если при предварительном окислении кислородом при 500°C весь вольфрам был окислен до степени окисления (6+), то количество поглощенного H_2 соответствует восстановлению W^{6+} не только до состояний W^{5+}

и W^{4+} но и в заметной степени до W^0 . При этом, как и в случае с Mn, введение ионов Na меняет характер восстановления ионов W. Как можно видеть из рисунка 13, восстановление образца W/SiO_2 при 600–850°C имеет более сложный двухступенчатый характер, и несколько возрастает глубина восстановления – суммарное количество поглощенного водорода увеличивается до 410 мкмоль/г.

В процессе реокисления при 625°C образца $NaWMn/SiO_2$, обработанного водородом в режиме ТПВ с прогревом до 850°C, в первых 11 импульсах происходит полное поглощение O_2 , а величина теплоты присоединения кислорода в среднем составляет 330–350 кДж/моль. После подачи 11 импульсов степень реокисления образца составила $\approx 17\%$. Для того, чтобы ускорить процесс реокисления, в систему был встроен дополнительный кран с дозирующей петлей увеличенного размера (в 4 раза больше первой). Большая и малая дозы кислорода подавались на образец попеременно. В интервале степеней реокисления 17–55%

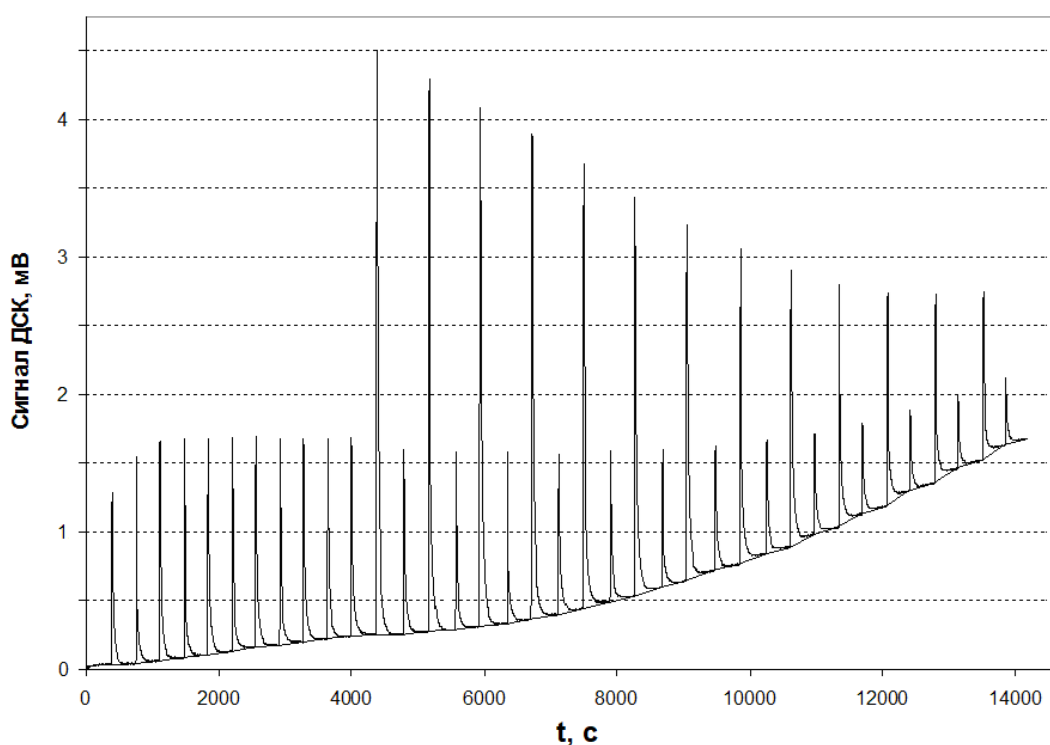


Рисунок 14. Кривая ДСК импульсного реокисления образца $NaWMn/SiO_2$ после ТПВ (прогрев в водороде до 850°C) [163]. Импульсы после 10-го подавались попеременно дозирующими кранами разного объема

теплота присоединения меняется мало, однако в последующих импульсах она несколько снижается и составляет ≈ 300 кДж/моль к моменту, когда образец реокислен на 85%.

Следует отметить, что степень поглощения кислорода из большего импульса всегда ниже, чем из меньшего при неизменности величины удельного теплового эффекта. Это указывает на то, что на поверхности образца присутствует ограниченное число мест первичной адсорбции кислорода, а время их освобождения (т.е. перераспределения кислорода на подповерхностные не занятые места) превышает время прохождения единичного импульса. Однако за время между импульсами такое перераспределение кислорода успевает произойти, т.е. к моменту подачи следующего импульса число мест первичной адсорбции на поверхности образца вновь увеличивается.

При импульсном реокислении восстановленного образца наблюдается сложный ход базовой линии на кривой ДСК (см. рисунок 14). Несмотря на то, что время между импульсами окисляющей смеси обеспечивало выход сигнала на горизонтальный участок базовой линии, в каждом последующем импульсе наблюдалось изменение его положения. Это является однозначным свидетельством того, что при реокислении происходит изменение теплофизических свойств образца, в первую очередь, его теплоемкости. В то же время это создает некоторые трудности для определения величины теплового эффекта присоединения кислорода, поскольку оно предполагает вычисление площади пика, а она, в свою очередь, зависит от формы базовой линии. Задача восстановления этой формы была решена в работе [163] на основании модели, предполагающей смещение базовой линии за счет возрастания теплоемкости образца пропорционально количеству поглощенного кислорода. Под базовой линией (БЛ) понимается воображаемая зависимость сигнала калориметрического датчика от времени при условии, что в образце происходят те же изменения, которые имеют место в ходе реального процесса, но без выделения или поглощения тепла.

Было определено три различных алгоритма восстановления БЛ.

Алгоритм 1. БЛ проводится путем соединения последней точки на горизонтальном участке кривой ДСК перед началом теплового всплеска, вызванного тепловыделением при прохождении импульса кислорода, и точкой, в которой наблюдается (или предполагается) выход на новый горизонтальный участок после завершения теплового всплеска. Этот алгоритм не связан с каким-либо теоретическим обоснованием; при этом получаемая величина теплового эффекта может считаться верхней границей, поскольку другие алгоритмы проведения базовой линии дают меньшие значения площади под кривой ДСК, представленной на рисунке 14.

Алгоритм 2. Если прохождение импульса O_2 через образец протекает за время, намного меньшее величины постоянной времени калориметра τ (около 25 с в случае DSC-111), и все изменения теплофизических свойств образца также происходят быстро, то за положение БЛ можно принять горизонтальную прямую, на которую выходит кривая ДСК после завершения экспоненциального спада. Сделанное предположение не вполне правомерно даже для малых импульсов длительностью ≈ 2.5 с. Однако при использовании этого алгоритма можно получить нижнюю оценку величины теплового эффекта.

Алгоритм 3. Если считать, что инерционность измерительной системы при реагировании на изменение теплоемкости образца такая же, как и при измерении теплового эффекта, для восстановления хода БЛ $X(t)$ можно использовать формулу

$$X(t) = \frac{S(t)}{S_\infty}, \quad (36)$$

где $S(t)$ – текущее значение площади под кривой ДСК, S_∞ – значение площади под кривой ДСК при выходе ее на горизонтальный участок по завершении теплового процесса. Очевидно, что использование (36) предполагает знание величин $S(t)$ и для определения положения БЛ, и наоборот. Это противоречие легко устраняется, если в качестве начального приближения для определения хода БЛ выбрать, например, алгоритм 2, а определенный таким образом набор значений взять за следующее приближение и т.д.

Вычисления показывают, что итерационная процедура по алгоритму 3 дает быстро сходящиеся результаты: расхождения между последовательными значениями тепловых эффектов становятся менее 0.1% за 2–3 итерации, а положение БЛ находится между определенными по алгоритмам 1 и 2. В свою очередь, получение верхней и нижней оценок величин теплового эффекта при использовании алгоритмов 1 и 2 соответственно представляет самостоятельный интерес для оценки верхней границы систематической погрешности эксперимента, связанной с неопределенностью положения базовой линии.

Эксперименты по реокислению образца NaWMn/SiO_2 показали, что снижение температуры восстановления приводит к заметному падению количества поглощенного кислорода. Так в первом импульсе поглощается 42%, в 10-м – 19%. Отметим, что определяемая теплота присоединения кислорода (≈ 190 кДж/моль) близка к значению теплоты присоединения O_2 , удаляемого из образца в режиме десорбции. Это подтверждает предположение о том, что при восстановлении до 700°C из образца удаляется лишь относительно слабо связанная форма кислорода.

При реокислении образца NaW/SiO_2 в первых 11 импульсах доля поглощенного O_2 снижается со 100% в первом импульсе до 85% в 11-м. Величина теплоты присоединения кислорода при этом примерно постоянна и составляет около 400 кДж/моль. После подачи 11 импульсов степень реокисления образца составляла $\approx 22\%$. По аналогии с предыдущей серией экспериментов образец реокислялся попеременной подачей больших и малых доз кислорода. При этом установлено, что теплота присоединения скачкообразно снижается с ≈ 400 кДж/моль до ≈ 360 кДж/моль по достижению степени реокисления 28%, а следующее заметное ее изменение наблюдается при степени реокисления 56% – до ≈ 320 кДж/моль.

Закономерности, наблюдаемые при реокислении восстановленного образца NaMn/SiO_2 аналогичны наблюдаемым при реокислении NaWMn/SiO_2 после десорбции кислорода при 850°C . Различие наблюдается лишь в первом импульсе,

где имеет место большое поглощение O_2 (95%) и относительно высокая теплота его присоединения (272 кДж/моль). Однако уже в следующем импульсе поглощается лишь 31% O_2 . Тепловой эффект при этом падает до 169 кДж/моль O_2 . Полученные результаты показывают, что в данных условиях (восстановление при 850°C в 10%-ном H_2) лишь малая часть ионов Mn восстанавливается до Mn^{2+} ; именно окисление этих ионов протекает с высокими теплотами присоединения кислорода в первом импульсе. Основная часть ионов марганца после восстановления находится в степени окисления (3+).

4 ХИМИЧЕСКИЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В W, Mn-СОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМАХ В ХОДЕ ПРОЦЕССА ОКМ

4.1 Каталитические свойства систем NaWMn/SiO₂ и (Na)WMn/ α -Al₂O₃

В таблице 6 приведены результаты испытаний систем NaWMn/SiO₂ и (Na)WMn/ α -Al₂O₃ в реакции ОКМ, которые показывают существенные различия каталитических свойств образцов на двух носителях: суммарное содержание C₂-углеводородов, образующихся в процессе окисления метана при одинаковом составе нанесенного компонента, различается более чем в полтора раза. Отсутствие натрия в составе образца приводит к снижению величины конверсии метана и в еще большей степени – селективности по целевым продуктам (этан и этилен). Полученный результат указывает на сильное влияние типа носителя и наличия ионов щелочного металла в составе нанесенного компонента на эффективность протекания каталитического процесса.

Таблица 6. Результаты испытания образцов катализаторов в реакции ОКМ [168].

Условия испытания: 50 мг катализатора, 860°C, CH₄/O₂ = 85/15

Скорость подачи смеси, мл/мин.	Конверсия метана, %	Селективность по C ₂ -углеводородам (этан + этилен), %	Выход C ₂ -углеводородов, %	Σ C ₂ , об.%
NaWMn/SiO ₂				
25	28.7	60.0	17.2	9.1
35	28.6	61.4	17.5	9.2
50	26.3	63.4	16.7	8.4
75	20.0	67.5	13.5	6.2
100	12.8	71.8	9.2	3.9
NaWMn/Al ₂ O ₃				
25	21.4	49.0	10.5	5.4
35	19.7	48.3	9.5	4.8
50	19.1	49.7	9.5	4.6
75	16.1	50.4	8.1	3.8
100	13.7	51.1	7.0	3.2
WMn/Al ₂ O ₃				
25	18.2	29.4	5.3	2.7
35	16.5	25.1	4.1	2.0
50	16.4	30.9	5.1	2.4
75	13.7	33.3	4.6	2.1
100	11.6	34.7	4.0	1.8

4.2 Зависимость фазового состава системы NaWMn/SiO_2 от условий предварительной обработки

Поскольку процесс ОКМ проводится при недостатке кислорода в реакционной смеси, при варьировании степени превращения можно ожидать существенного изменения состояния катализатора в стационарных условиях. В условиях постоянной температуры и варьирования скорости потока возможно достижение различных степеней превращения кислорода и соответствующих им состояний катализатора от почти полностью окисленного до восстановленного. Если при этом происходит изменение брутто-химического состава катализатора, это должно отражаться в результатах рентгенофазового анализа образцов после охлаждения до комнатной температуры. На рисунке 15 приведены результаты

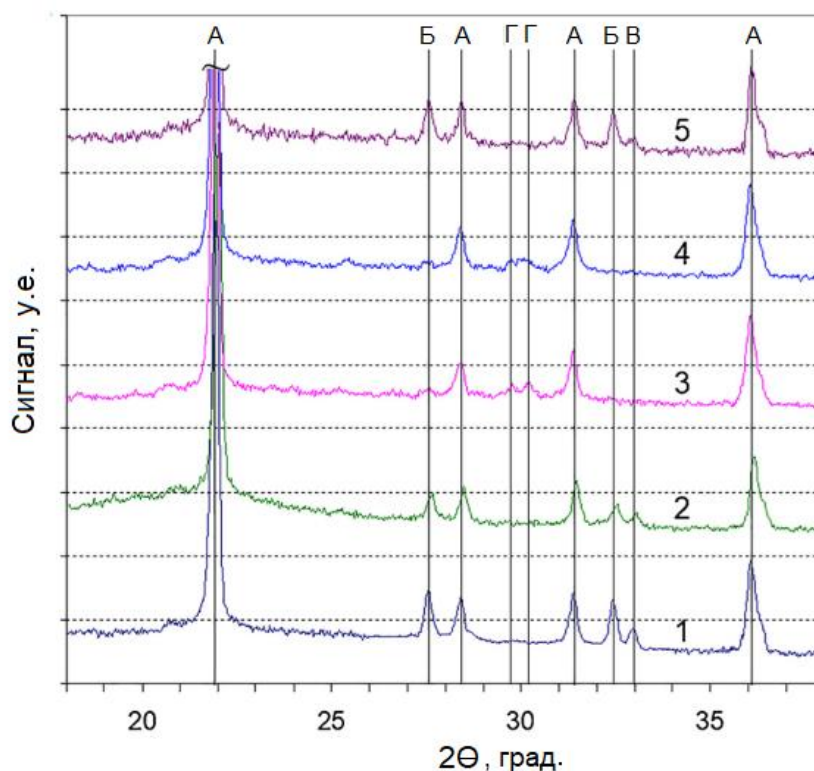


Рисунок 15. РФА образцов NaWMn/SiO_2 [169]: 1 – свежеприготовленный; 2 – после обработки в реакционной смеси (конверсия O_2 около 5%); 3 – после обработки в реакционной смеси (конверсия $\text{O}_2 > 95\%$); 4 – после десорбции кислорода; 5 – после повторного окисления. Буквенные обозначения рефлексов, относятся к фазам: А – SiO_2 (α -кристобалит); Б – Na_2WO_4 ; В – Mn_2O_3 ; Г – MnWO_4

исследования образцов методом РФА после проведения различных обработок катализатора NaWMn/SiO_2 . Как было показано ранее, основными фазами в свежеприготовленном образце (кривая 1) являются α -кристобалит, Na_2WO_4 и Mn_2O_3 . После обработки в реакционных условиях при низкой степени превращения кислорода не наблюдалось значительных изменений фазового состава (кривая 2). Однако после обработки при почти полной конверсии кислорода, интенсивность рефлексов, связанных с фазами Na_2WO_4 и Mn_2O_3 , уменьшается, и появляются новые рефлексы, относящиеся к фазе MnWO_4 (кривая 3). Такие же изменения наблюдались в образце после десорбции кислорода при 900°C (кривая 4). Повторное окисление образца после десорбции кислорода полностью восстанавливает исходный фазовый состав (кривая 5).

Данные РФА позволяют предположить, что процессы превращения кислорода во время протекания реакции ОКМ аналогичны процессам, протекающим при десорбции и повторном окислении кислородом.

4.3 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия нанесенных NaWMn -оксидных систем

В спектрах РФЭС образцов NaWMn/SiO_2 присутствуют линии, характерные для вольфрама, кремния, углерода, кислорода, марганца и натрия. Независимо от условий предварительной обработки, положение и форма линий натрия остаются неизменными и соответствуют состоянию Na^+ .

Присутствующая в спектре РФЭС свежеприготовленного образца линия $\text{O}1s$ состоит из двух компонент (см. рисунок 16А). Более интенсивная – с высокой энергией связи электрона $E_{\text{св}}$, равной 532.5 эВ, – относится к кислороду в SiO_2 , тогда как низкоэнергетическая ($E_{\text{св}} = 530.3$ эВ) – к ионам кислорода, связанным с переходными металлами – W и Mn (см., например, [170]). После термообработки в вакууме относительная интенсивность низкоэнергетической составляющей увеличилась в 5.2 раза (см. рисунок 16Б). Это отражает увеличение поверхностных концентраций нанесенных компонентов (Na, W, Mn).

Кроме того, в спектре появились две дополнительные компоненты малой интенсивности при высоких энергиях связи электронов (положения пиков между

535 эВ и 537 эВ). Как показывает анализ базы данных NIST по спектрам РФЭС [171], основные линии в спектре кислорода O1s лежат в области энергий связи электрона от 526.7 эВ до 540.5 эВ. При этом значения выше 538 эВ относятся практически исключительно к кислороду, входящему в состав органических соединений. В области энергий связи, соответствующих слабым линиям, присутствующим в спектре Б на рисунке 16, в базе данных [171] удалось найти лишь один пример со ссылкой на работу [172], относящийся к кислородным соединениям элементов, входящих в состав системы NaWMn/SiO₂ и их комбинациям. Он соответствует сателлитной линии в спектре O1s перманганата калия. Однако сомнительно, что в образце после высокотемпературной обработки в вакууме присутствуют ионы перманганата. В целом, нельзя утверждать, что линии в области 535–537 эВ вообще относятся к спектру O1s, т.к. они могут быть слабыми линиями в Оже-спектрах какого-либо элемента помимо кислорода. Возможно, они также присутствуют в спектре исходного образца, но имеют слишком низкую интенсивность и не фиксируются, а их проявление в спектре

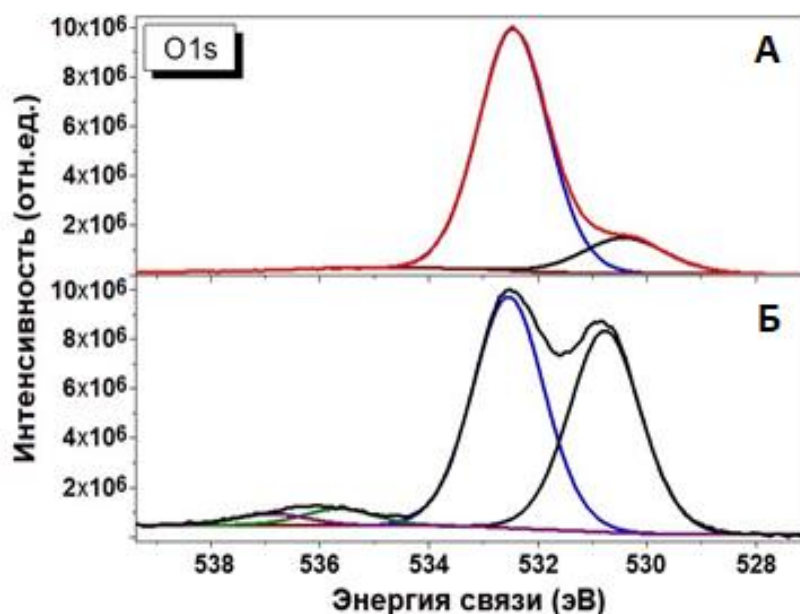


Рисунок 16. Спектры РФЭС образцов в области O1s в зависимости от условий предварительной обработки [169]: А – свежеприготовленный образец; Б – после прогрева в вакууме

на рисунке 16Б связано с той же причиной, что и рост относительной интенсивности компоненты с $E_{св} = 530.3$ эВ, т.е. увеличением поверхностных концентраций элементов, входящих в состав нанесенных компонентов.

В спектрах свежеприготовленного образца NaWMn/SiO_2 , а также после ТПД- O_2 в потоке инертного газа энергия связи электрона для пика W4f составляет 35.5 эВ, что типично для вольфрама в степени окисления (6+) [173]. В случае реокисленного образца линия W4f сдвинута в сторону меньших энергий связи (≈ 35.1 эВ). Такой сдвиг описан ранее [174] для частично восстановленного вольфрама в составе нестехиометрического оксида WO_{3-x} . Однако его образование в условиях окислительной обработки выглядит крайне маловероятным. Более вероятно то, что смещение линии W4f обусловлено изменением стехиометрии присутствующих в системе соединений и, соответственно, катионного окружения ионов WO_4^{2-} . Так, например, в работе [175] отмечается, что после обработки образца NaWMn/SiO_2 в потоке кислорода при температуре 800°C, часть исходной фазы Na_2WO_4 переходит в Na_4WO_5 . Таким образом, изменения степени окисления вольфрама при обработке в указанных режимах не происходит.

Анализ линии Mn2p показывает, что в исходном и реокисленном образцах марганец находится в состоянии Mn^{3+} ; в спектре образца после ТПД- O_2 присутствует сателлитная компонента ($E_{св} = 647.5$ эВ, см. рисунок 17А), которая указывает на присутствие марганца преимущественно в состоянии Mn^{2+} [170].

О появлении сателлита, характерного для Mn^{2+} , после прогрева образца в потоке инертного газа при температуре 620°C, сообщается в [176]. По данным [176], это состояние остается стабильным при охлаждении образца до комнатной температуры; обратный переход из Mn^{2+} в Mn^{3+} наблюдается лишь после того, как образец был выдержан на воздухе в течение 36 ч. В обзорных спектрах образцов $\text{NaWMn}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ присутствуют линии, характерные для вольфрама, алюминия, углерода, кислорода, марганца и натрия. В этом случае состояние натрия также соответствует Na^+ .

Форма и положение спектральной линии W4f7/2 указывает на присутствие в образце двух различных состояний вольфрама – со значениями энергий связи электрона 34.9 эВ и 36.1–36.3 эВ (см. рисунок 17Б). Первое из них обычно относят к частично восстановленному вольфраму в составе нестехиометрического оксида WO_{3-x} [174]. Значения 35.9–36.3 эВ являются типичными для вольфрама в степени окисления (6+), предположительно находящемуся в составе Na_2WO_4 или WO_3 .

Важно отметить, что это значение несколько отличается от определенного для образцов $NaWMn/SiO_2$ (35.5 эВ), что связано с различным взаимодействием между нанесенным компонентом и носителем.

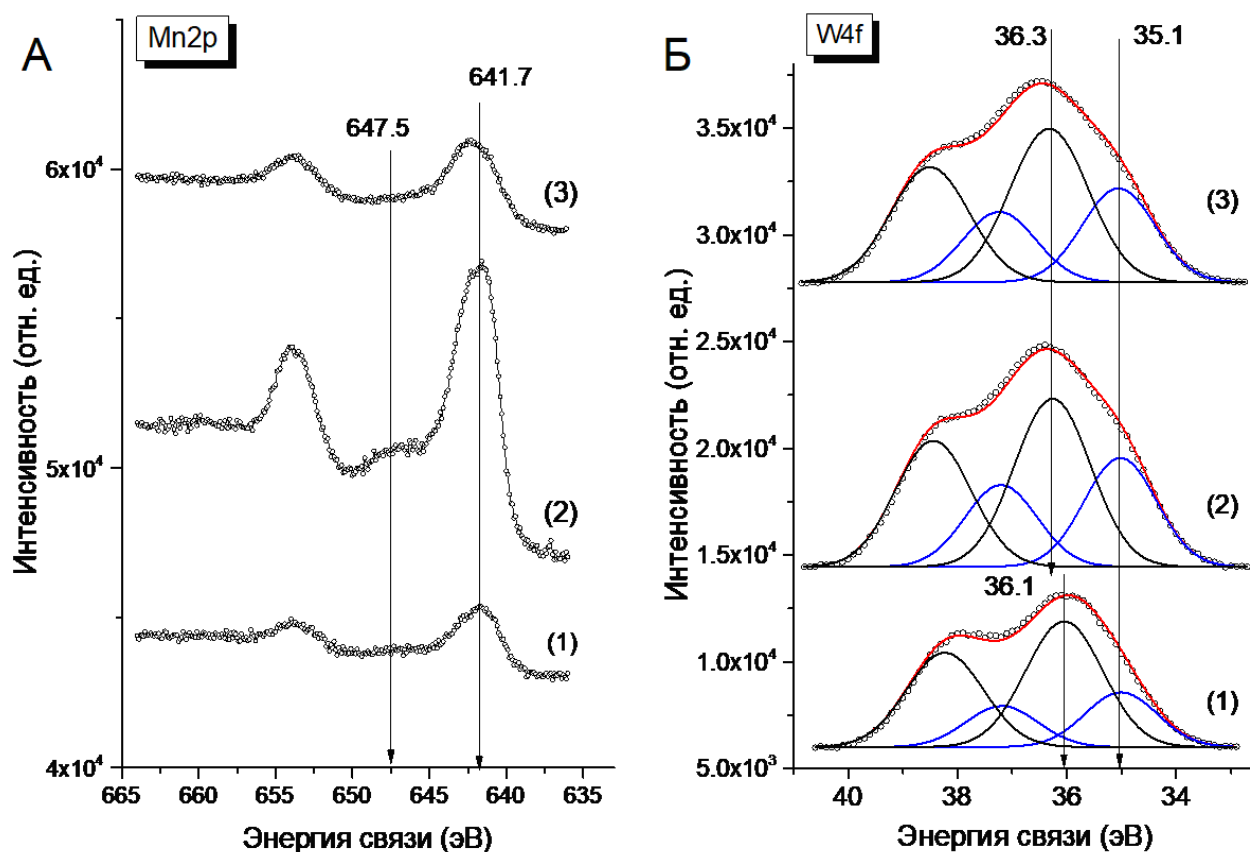


Рисунок 17. Спектры РФЭС образцов в зависимости от условий предварительной обработки [168]: А – в области Mn2p для образца $NaWMn/SiO_2$; Б – в области W4f измеренные для образца $NaWMn/\alpha-Al_2O_3$. Цифрами обозначены образцы: 1 – свежеприготовленный; 2 – после прогрева в токе инертного газа; 3 – после реокисления

Анализ линии Mn2p показал, что для всех образцов, в том числе и прогретого в токе аргона, марганец преимущественно находится в состоянии Mn³⁺, на что указывает отсутствие сателлитной компоненты в районе 647.5 эВ, характерной для Mn²⁺.

Таким образом, по данным РФЭС главные качественные отличия для NaWMn-образцов на разных носителях заключаются в следующем:

1) состояние вольфрама указывает на различия во взаимодействии нанесенного компонента с носителем;

2) при прогреве образца NaWMn/ α -Al₂O₃ в токе аргона не происходит его восстановления (не появляется сателлитная линия, характерная для Mn²⁺), в отличие от образца NaWMn/SiO₂, в котором происходит обратимый переход Mn³⁺ \leftrightarrow Mn²⁺.

В таблице 7 приведены отношения интенсивности линий элементов в фотоэлектронных спектрах, которые дают представление о соотношении их атомных концентраций на поверхности исследуемых образцов.

Прогрев образца NaWMn/SiO₂ в токе аргона приводит к значительному росту относительной интенсивности сигналов нанесенных компонентов в спектре. В наибольшей степени возрастает отношение Mn : Si – в 4.3 раза (по сравнению с

Таблица 7. Соотношения атомных концентраций элементов на поверхности исследуемых образцов, рассчитанные на основании интенсивности линий в спектрах РФЭС, в зависимости от условий предварительной обработки [168]

Условия обработки	Образец									
	NaWMn/SiO ₂					NaWMn/ α -Al ₂ O ₃				
	Mn/Si	W/Si	Na/Si	Mn/W	Na/W	Mn/Al	W/Al	Na/Al	Mn/W	Na/W
Свежий	0.03	0.019	0.12	1.4	6.4	0.047	0.042	0.22	1.1	5.3
Прогрев в Ar	0.13	0.077	0.39	1.7	5.1	0.051	0.060	0.25	0.9	4.1
Реокисленный	0.06	0.027	0.16	2.2	5.9	0.055	0.062	0.25	0.9	4.1

4.0 и 3.2 для отношений $W:Si$ и $Na:Si$ соответственно). Последующее реокисление образца в потоке кислорода приводит к некоторому снижению относительной интенсивности сигналов составляющих нанесенного компонента, однако оно по-прежнему остается более высоким по сравнению со свежеприготовленным образцом. Об относительном увеличении сигналов нанесенных компонентов в спектрах после десорбции кислорода, а также после обработки в условиях реакции ОКМ сообщается в работах [177,178].

В случае системы $NaWMn/\alpha-Al_2O_3$ предварительная обработка оказывает слабое влияние на интенсивности сигналов нанесенных элементов в фотоэлектронных спектрах. После прогрева в токе аргона наблюдается увеличение относительной интенсивности сигнала W в 1.5 раза по сравнению со свежеприготовленным образцом. При этом последующее реокисление не приводит к какому-либо заметному изменению интенсивности сигнала. Т.е. окислительно-восстановительная обработка в гораздо меньшей степени влияет на состояние нанесенного компонента, чем в образце $NaWMn/SiO_2$.

Как видно из представленных данных, для обоих свежеприготовленных образцов атомное отношение $Na:W > 2$, т.е. выше стехиометрического для Na_2WO_4 , что хорошо согласуется с литературой [109,174,179–182]. Это указывает на присутствие натрия на поверхности не только в форме данного вольфрамата. В образце $NaWMn/SiO_2$ после десорбции кислорода наблюдается некоторое снижение отношения интенсивности сигналов $Na:W$, но при последующем реокислении оно вновь возрастает.

В целом, можно заключить, что после проведения одного цикла восстановления-реокисления происходит пространственное перераспределение компонентов нанесенных $NaWMn$ -оксидов, которое сильнее выражено в случае системы, содержащей в качестве носителя SiO_2 .

4.4 Высокотемпературный рентгенофазовый анализ

4.4.1 Образец $NaWMn/SiO_2$

В данном разделе изменения фазового состава, происходящие при прогреве образцов, более подробно прослежены с использованием методики РФА *in situ*.

На рисунке 18 приведена серия дифрактограмм, полученных при ступенчатом нагреве образца NaWMn/SiO_2 в потоке воздуха. При нагреве образца до 550°C наблюдается незначительное смещение рефлексов, относящихся к фазе кристобалита, обусловленное его переходом из тетрагональной модификации в кубическую, что хорошо согласуется с литературными данными [175]. При дальнейшем нагреве в диапазоне $550\text{--}600^\circ\text{C}$ наблюдается заметное снижение интенсивности рефлексов, соответствующих фазе Na_2WO_4 , и при температурах выше 650°C данную фазу зафиксировать не удается.

Исчезновение рефлекса вольфрамата натрия наблюдается уже существенно ниже температуры его плавления (698°C [183]). Это обусловлено его взаимодействием с другими компонентами системы, в первую очередь, адгезией к носителю. При плавлении Na_2WO_4 должна возрасти площадь контакта (что

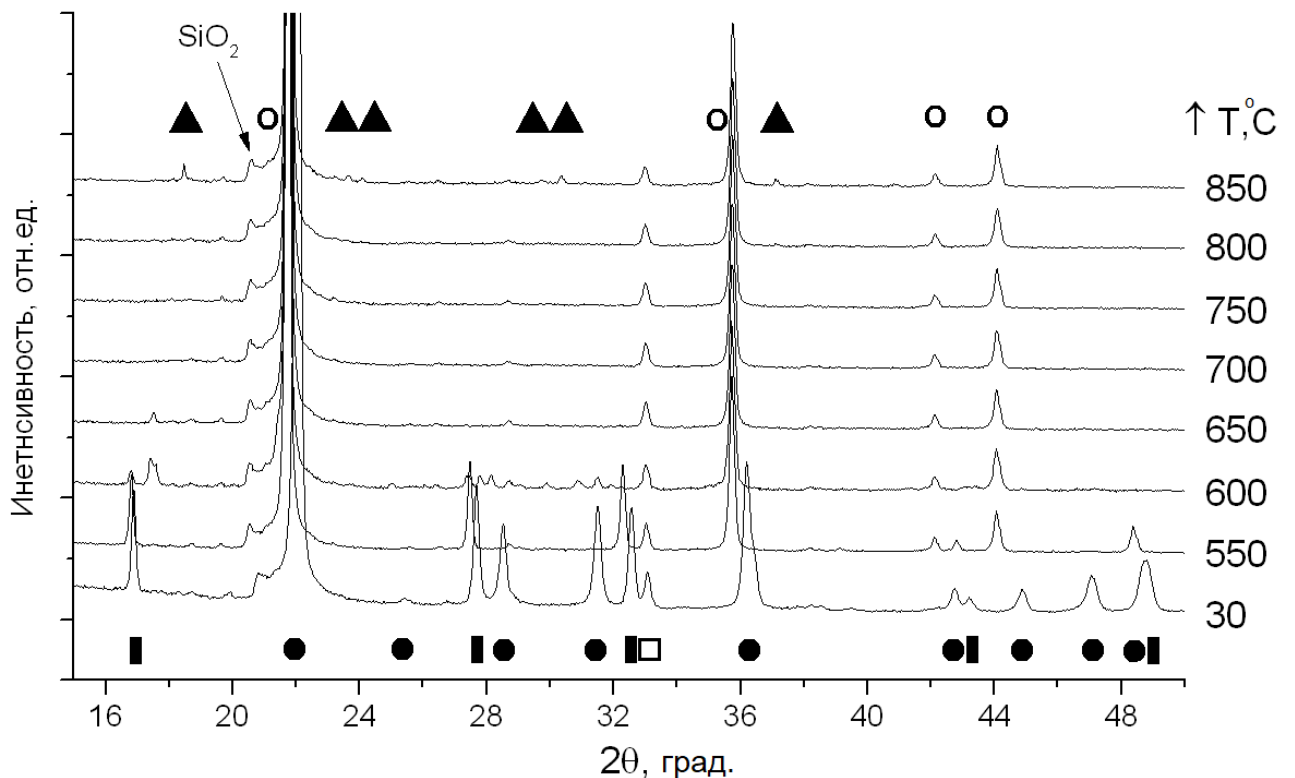


Рисунок 18. Дифрактограммы образца NaWMn/SiO_2 , полученные при ступенчатом нагреве в потоке воздуха [168]. Обозначение фаз: ▲ – MnWO_4 ; □ – Mn_2O_3 ; ● – SiO_2 (кристобалит P4₁2₁2); ○ – SiO_2 (кристобалит Fd(-)3m); ■ – Na_2WO_4

соответствует растеканию расплава по поверхности и согласуется с данными РФЭС) и, соответственно, снижаться величина теплоты плавления (на величину энергии взаимодействия носителя с расплавом соли); поскольку температура плавления определяется выражением

$$T_{пл} = |\Delta H_{пл} / \Delta S_{пл}|, \quad (37)$$

где $\Delta H_{пл}$ и $\Delta S_{пл}$ – изменения энтальпии и энтропии при плавлении, то при сильной адгезии расплава к подстилающей поверхности и постоянной величине $\Delta S_{пл}$, температура плавления закономерно снижается. Сильное взаимодействие с носителем должно также приводить к изменению локального окружения атомов и искажению структуры ионов, в частности, WO_4^{2-} , что зафиксировано в работе [184]).

Отдельно следует отметить поведение (возникновение и исчезновение) фазы вольфрамата марганца при обработке на воздухе. Некоторые авторы наблюдали фазу $MnWO_4$ в свежеприготовленном образце $NaWMn/SiO_2$ [177,179], которая образуется в ходе пропитки носителя. В данном случае при последовательной пропитке носителя с промежуточной сушкой эта фаза в ходе приготовления $NaWMn$ -образцов не образуется. В процессе прогрева на воздухе появление рефлексов, соответствующих фазе $MnWO_4$, наблюдается только при достижении $850^\circ C$ и обусловлено тем, что парциальное давление кислорода в воздухе в этих условиях близко к его равновесному давлению в реакции



Запись этого уравнения в ионной форме оправдана тем, что указанная температура заведомо выше температуры плавления вольфрамата натрия, следовательно, взаимодействие происходит в присутствии ионного расплава. Важным также представляется то, в какой химической форме – условно представленной в уравнении реакции (38) как $\{Na_2O\}$ – находится натрий после ухода из расплава иона вольфрамата. От того, насколько сильно он связан в этой форме, зависят параметры равновесия и, соответственно, условия возможного протекания реакции (38).

При прогреве в инертном газе переход $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ происходит при более низких температурах. Уже в диапазоне $550\text{--}600^\circ\text{C}$ наблюдается заметное снижение интенсивности рефлексов, соответствующих фазам Na_2WO_4 и Mn_2O_3 ; одновременно появляются рефлексы характерные для MnWO_4 , и их интенсивность увеличивается с ростом температуры. Т.е. образование вольфрамата марганца и выделение кислорода в инертном газе начинается при взаимодействии твердых Na_2WO_4 и Mn_2O_3 .

4.4.2 Образец $\text{NaWMn}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

На дифрактограмме образца $\text{NaWMn}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ помимо основной фазы носителя (корунд) присутствуют рефлексы, соответствующие фазам Na_2WO_4 и Mn_2O_3 . Как и в случае образца $\text{NaWMn}/\text{SiO}_2$, при нагреве в потоке воздуха и аргона (см. рисунок 19), начиная с 650°C (и выше), отсутствуют рефлексы, соответствующие фазе вольфрамата натрия. Однако при прогреве образца на основе оксида алюминия как на воздухе, так и в аргоне не удалось зафиксировать образования фазы вольфрамата марганца. Интенсивность рефлекса Mn_2O_3

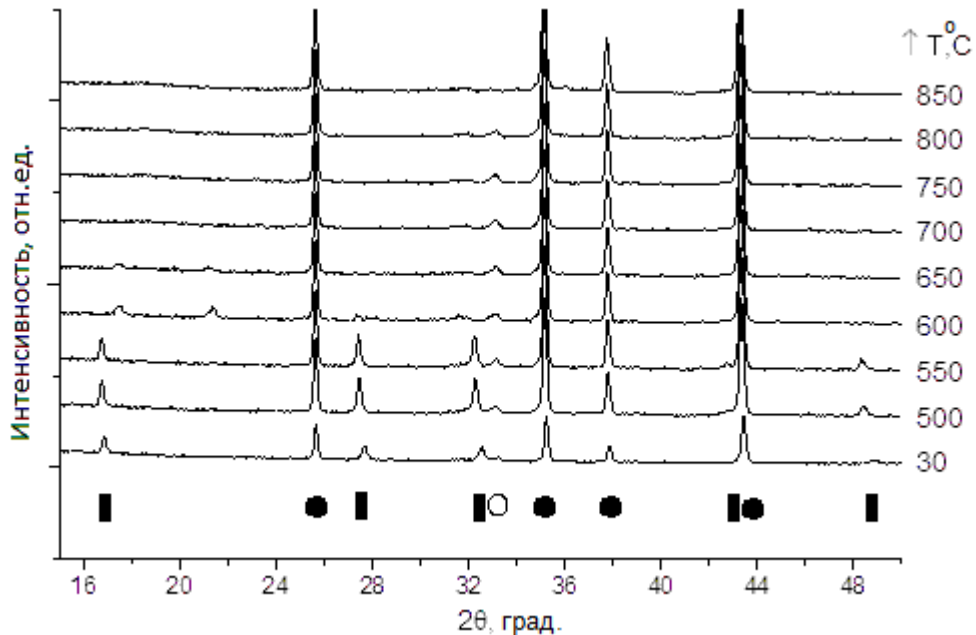


Рисунок 19. Дифрактограммы образца $\text{NaWMn}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученные при ступенчатом нагреве в потоке аргона [168]. Обозначение фаз: \blacksquare – Na_2WO_4 ; \bullet – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; \circ – Mn_2O_3

снижается при температуре 850°C, но появление иных Mn-содержащих фаз не наблюдается.

Как было показано выше, каталитические свойства смешанной NaWMn-оксидной системы в реакции ОКМ существенно различаются при нанесении на оксиды кремния и алюминия. Данные, полученные методом РФА *in situ*, показывают, что эти системы различаются интенсивностью химического взаимодействия Mn_2O_3 как с твердым Na_2WO_4 , так и с его расплавом с образованием $MnWO_4$.

Очевидно, что образование фазы $MnWO_4$ в цикле окисления-восстановления является необходимым условием для получения активной каталитической системы, поскольку протекание реакции (38) обеспечивает более быстрый переход $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{2+}$. При этом восстановленный вольфрамат марганца находится в одном из двух состояний активного компонента. В работе [185] сообщается о присутствии фазы вольфрамата натрия в образце NaWMn/SiO₂, отработанном в условиях реакции ОКМ. Авторы [94] исследовали ряд образцов NaWMn/SiO₂ методом РФА в режиме *in situ* и показали, что в условиях реакции ОКМ (поток метан-кислородной смеси при 750°C) единственной фазой помимо кристобалита является вольфрамат марганца; по мере протекания реакции ОКМ наблюдалось снижение ее скорости и интенсивности рефлексов $MnWO_4$.

Таким образом, наличие щелочного компонента обеспечивает "замыкание" окислительно-восстановительного цикла катализа, а характер взаимодействия нанесенных компонентов с носителем влияет на параметры равновесия реакции (38) и кинетику процессов окисления-восстановления.

4.5 Сканирующая электронная микроскопия образцов NaWMn/SiO₂ и NaWMn/ α -Al₂O₃

Микрофотографии участков образцов катализатора NaWMn/SiO₂ приведены на рисунке 20. Морфологически носитель представляет собой сросшиеся или контактирующие частицы округлой формы размером 0.5–2 мкм, которые образуют систему сообщающихся макропор. На поверхности носителя свежеприготовленного (см. рисунок 20А) и реокисленного образцов (см. рисунок

20В) наблюдаются две кристаллические структуры (фазы), различающиеся морфологией и составом.

По данным ЭДС, фаза, которая выглядит более яркой, содержит натрий, вольфрам и кислород; вторая (менее "яркая") фаза, представленная частицами размером от 100 нм до 1 мкм с более выраженными гранями, содержит марганец и кислород. Сопоставляя результаты с данными РФЭС и РФА, можно утверждать, что первая фаза представляет собой вольфрамат натрия, а вторая – Mn_2O_3 .

После десорбции кислорода в токе инертного газа (см. рисунок 20Б) как морфология частиц, так и их химический состав меняются: яркие области по данным ЭДС содержат марганец, вольфрам и кислород (согласно данным РФА, они могут соответствовать фазе $MnWO_4$), а менее яркая аморфная фаза,

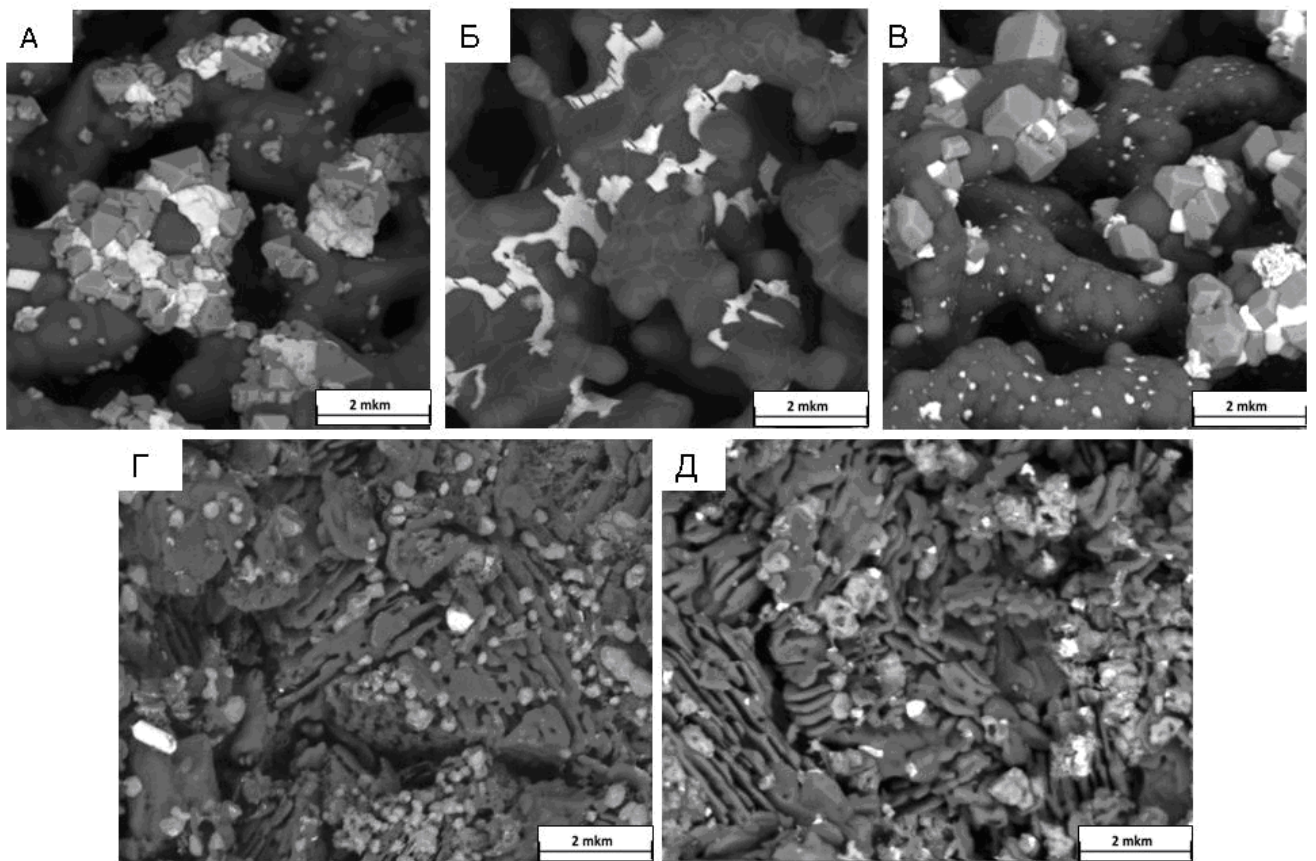


Рисунок 20. Микрофотографии СЭМ [168]: А – свежеприготовленный образец $NaWMn/SiO_2$; Б – образец $NaWMn/SiO_2$ после термодесорбции кислорода; В – образец $NaWMn/SiO_2$ после реокисления; Г – свежеприготовленный образец $NaWMn/\alpha-Al_2O_3$; Д – образец $NaWMn/\alpha-Al_2O_3$ после термодесорбции кислорода

покрывающая тонким слоем поверхность глобул кристобалита, содержит преимущественно натрий, марганец и кислород.

Для определенности в дальнейшем вторую фазу в соответствии с тем, как она покрывает частицы кристобалита и промежутки между ними, будем условно называть «клеообразным» веществом. В отличие от фаз SiO_2 , Na_2WO_4 , Mn_2O_3 и MnWO_4 , о наличии такой фазы в катализаторах NaWMn/SiO_2 ранее не сообщалось в литературе.

Спектры на рисунке 21 также показывают, что натрий концентрируется в «клеообразном» веществе, в то время как его концентрация в непокрытой части SiO_2 ниже предела обнаружения. Кроме того, вольфрам не обнаружен ни в одной из этих морфологических форм.

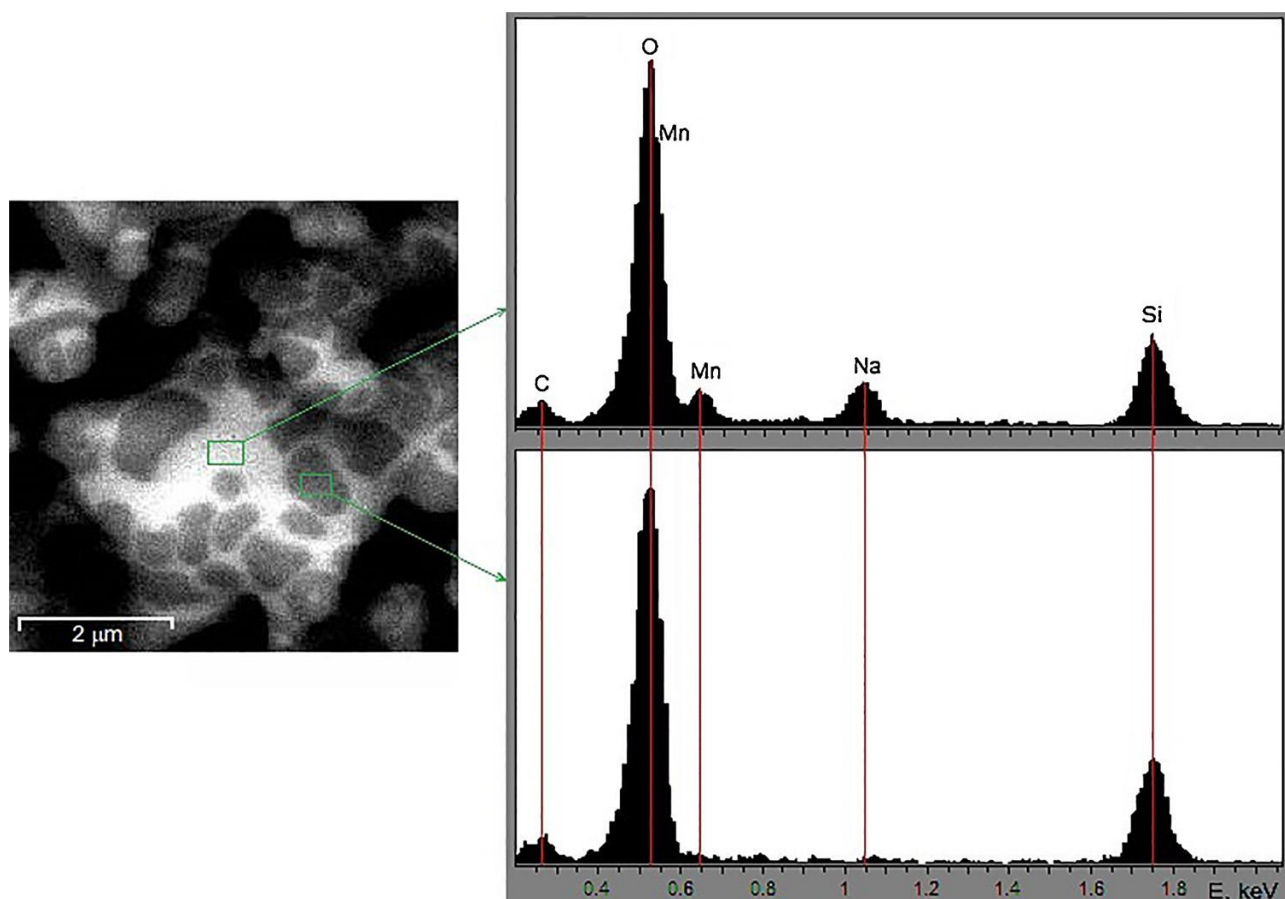
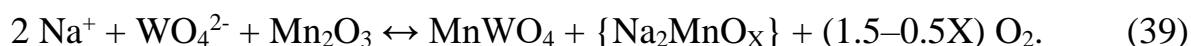


Рисунок 21. Микрофотографии СЭМ выделенной области образца NaWMn/SiO_2 после десорбции кислорода и ЭДС-спектры «клеообразного» вещества и непокрытой им части поверхности SiO_2 [169]

Следует отметить различия, наблюдаемые в окисленном состоянии до и после десорбции кислорода и реокисления (см. рисунки 20А и 20В). По типу и составу наблюдаемых структур они практически идентичны, однако морфология частиц, присутствующих в образце фаз, различается. Частицы Na_2WO_4 и Mn_2O_3 после окислительно-восстановительной обработки становятся мельче и более равномерно располагаются на поверхности глобул носителя.

С одной стороны, это указывает на то, что такие частицы образуются из аморфной фазы (расплава), покрывающего частицы носителя при высокой температуре, и на высокую адгезию как аморфной, так и вновь образующихся кристаллических фаз к поверхности кристобалита. С другой стороны, эти наблюдения хорошо согласуются с данными РФЭС, указывающими на редиспергирование нанесенного компонента в ходе такой обработки.

Можно предположить, что обратимое высвобождение и поглощение кислорода может быть описано следующим химическим уравнением



Формула в скобках $\{\text{Na}_2\text{MnO}_x\}$ представляет предполагаемый состав «клееобразного» вещества. В связи с тем, что мелкие частицы Mn_2O_3 находятся в зоне локализации этого вещества в восстановленном состоянии и, как показано в настоящей работе, количество выделяемого кислорода в процессе десорбции эквивалентно содержанию Mn^{3+} в образце и его полному переходу в Mn^{2+} , можно заключить, что в (39) значение $x = 2$. Другими словами, марганец в «клееобразном» веществе, как и в вольфрамате MnWO_4 , присутствует предположительно в восстановленном состоянии Mn^{2+} .

При температурах десорбции кислорода состояние «клееобразного» вещества, судя по его распределению по поверхности SiO_2 , расплавленное. При низкой температуре оно сохраняет высокую адгезию к поверхности SiO_2 и обладает аморфной структурой.

Таким образом, есть все основания полагать, что окислительно-восстановительный цикл полностью протекает в расплаве, который одновременно содержит Na^+ , $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ и W^{6+} в форме WO_4^{2-} , а также другие

кислородсодержащие анионы. Действительно, по крайней мере одно из веществ, изначально присутствующих в системе, а именно вольфрамат натрия, определенно является жидким при температурах как основной десорбции кислорода, так и реакции ОКМ. Как отмечено выше, «клеообразное» вещество, присутствующее в восстановленном образце, также образует поверхностную расплавленную фазу. Морфология $MnWO_4$ (см. рисунок 20Б) позволяет предположить, что он осаждается из какого-то общего расплава, либо в процессе десорбции кислорода (что согласуется с данными работы [91]), либо в процессе охлаждения, в то время как оставшаяся часть расплавленной фазы застывает в виде «клеообразного» вещества, содержащего Na и Mn.

Частицы носителя катализатора $NaWMn/Al_2O_3$ состоят из крупных хаотично расположенных агломератов, преимущественно сформированных из сросшихся параллельно упакованных округлых пластинчатых кристаллов размером до 3 мкм. В свежеприготовленном образце (см. рисунок 20Г) ярко выражено наличие нанесенных частиц округлой формы размером от 50 нм до 300 нм (более светлая фаза по сравнению с фазой носителя), тогда как в образце после десорбции кислорода оформленных кристаллических частиц этого типа не наблюдается (см. рисунок 20Д). В образцах также хорошо различима фаза, содержащая W (яркие белые участки). В тоже время, судя по контрасту поверхности, в образце, обработанном в токе инертного газа, частицы нанесенных фаз менее однородны по составу.

В отличие от образца $NaWMn/SiO_2$, спектральный анализ участков поверхности свежеприготовленного $NaWMn/\alpha-Al_2O_3$ (см. рисунок 20Г) не позволяет делать однозначный вывод об элементном составе нанесенных фаз. Учитывая данные РФА и РФЭС, определенно можно произвести лишь отнесение округлых частиц к фазе Mn_2O_3 . В ярких белых областях преимущественно сконцентрированы Na и W, при этом соотношение этих элементов варьируется. В спектрах некоторых участков отмечается присутствие Mn: за счет фона, обусловленного присутствием марганца на носителе, или ввиду близкого расположения содержащих марганец частиц к спектрально оцениваемой области.

Таким образом, в обоих состояниях (свежеприготовленном и после прогрева в инертном газе) в образце NaWMn/SiO_2 марганец присутствует в виде хорошо окристаллизованных частиц – оксида (Mn_2O_3) и вольфрамата соответственно. В исходном образце $\text{NaWMn}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фаза Mn_2O_3 хуже окристаллизована. По данным РФА после прогрева при 850°C в инертном газе содержащие марганец кристаллические фазы вообще отсутствуют в образце. Это указывает на более сильное взаимодействие Mn-содержащих соединений (в первую очередь, оксида) с корундом по сравнению с кристобалитом.

Данные СЭМ наглядно показывают, что зафиксированная методами РФЭС и РФА разница в поведении образцов NaWMn -оксида на SiO_2 и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в ходе окислительно-восстановительной обработки обусловлена различиями во взаимодействии между нанесенными компонентами и носителями. Так, оксидные соединения марганца имеют более высокое сродство к $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а ионы натрия – к SiO_2 , чем обусловлен сильный сдвиг равновесия реакции (38) на поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ влево по сравнению с SiO_2 , на котором оно близко к оптимальному для протекания окислительно-восстановительных процессов.

В заключение этого раздела следует отметить, что при прогреве образца $\text{NaWMn}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в токе инертного газа выделения кислорода в режиме ТПД- O_2 не наблюдалось. В сочетании с данными, полученными другими методами, это подтверждает прямую связь между выделением кислорода и возможностью протекания реакции (39) и образования MnWO_4 на разных носителях. Именно с возможностью протекания этой реакции связана эффективность нанесенного NaWMn -компонента в реакциях ОКМ и окислительного дегидрирования этана.

5 СИНТЕЗ И МОДИФИЦИРОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ И КРЕМНЕЗЕМНОГО НОСИТЕЛЯ В СРЕДЕ ВОДНОГО ФЛЮИДА

Способ получения образцов системы NaWMn/SiO_2 оказывает сильное влияние на их каталитические свойства. Кроме того, эти свойства существенным образом зависят как от химического состава носителя, так и от структуры носителя одного и того же химического состава (например, в случае SiO_2). Одним из мощных методов модифицирования структуры и свойств оксидных систем является их обработка в среде ВФ высокой плотности в докритической и СК области температур. В данной главе приводятся результаты, полученные при исследовании влияния обработки в среде ВФ предшественников системы NaWMn/SiO_2 и кремнеземных носителей на структуру и каталитические свойства получаемых материалов в процессе ОКМ. Согласно имеющимся в литературе данным, одним из условий формирования эффективных катализаторов данного семейства является образование в ходе их синтеза кристаллической фазы кристобалита из аморфного кремнезема, используемого в качестве носителя активного компонента. По этой причине одной из задач исследования был поиск режимов обработки аморфного кремнезема (силикагелей), позволяющих получать фазу кристобалита до нанесения на него активных компонентов (предшественников оксидов Na, W и Mn).

Одним из важных преимуществ обработки в ВФ для формирования фазового состава и структуры оксидных систем по сравнению с термической обработкой является возможность варьирования нескольких параметров – не только температуры, но и фазового состояния самого ВФ, а также его плотности. В связи с этим предпринятые исследования включали изменение и этих параметров. Так, при температурах ниже критической (374°C для воды) проводилась обработка как в жидкой воде, так и в водяном паре различной плотности (вплоть до насыщенного пара при данных условиях), а при значениях, превышающих критическое (380°C), исследовано влияние плотности ВФ на изменения в обрабатываемом материале.

В целом, главной задачей исследований, описанных в данной главе, является определение влияния условий обработки предшественников катализаторов NaWMn/SiO_2 в среде ВФ на их структуру и возможности тем самым управлять их каталитическими свойствами в процессе ОКМ.

5.1 Формирование фазового состава кристаллического SiO_2 при обработке аморфных предшественников в сверх- и субкритических водных флюидах

Обработка силикагеля DAVISIL grade 646 в присутствии докритической жидкой воды и водяных паров, а также плотного ВФ выше критической точки приводит к получению материалов, имеющих различный фазовый состав. На рисунке 22 приведены дифрактограммы образцов, полученных при различных режимах, которые показывают, что как наборы рефлексов, так и соотношение между их интенсивностями, зависят от качественных и количественных параметров обработки.

Часть присутствующих на дифрактограммах рефлексов может быть отнесена к известным кристаллическим модификациям кремнезема: кварцу, тридимиту, кристобалиту, коэситу, кититу и др. [186]. Однако некоторые из зафиксированных рефлексов не удалось приписать ни одной из известных фаз.

По имеющимся данным [186] в окрестностях критической точки воды (374°C , 22.06 МПа) термодинамически устойчивой модификацией оксида кремния является α -кварц. Данные о природе тридимита расходятся (есть мнение, что он существует только при наличии примесей щелочных катионов, т.е. не может считаться модификацией чистого SiO_2), однако его, как и кристобалит, относят к высокотемпературным формам. Область стабильности тридимита ограничена диапазоном температур $950\text{--}1400^\circ\text{C}$ и давлением ниже 5 МПа , а для кристобалита она лежит выше 1400°C (вплоть до температуры плавления 1723°C) и ограничена давлением $\approx 10\text{ МПа}$. В области высоких температур (до температуры плавления) и давлений выше 10 МПа стабильным является β -кварц. Фазы коэсита и стишовита стабильны при еще более высоких давлениях. Что

касается китита, то, согласно [186], он впервые был синтезирован обработкой кремнезема в СК ВФ при давлениях до 124 МПа и температурах 380–585°C.

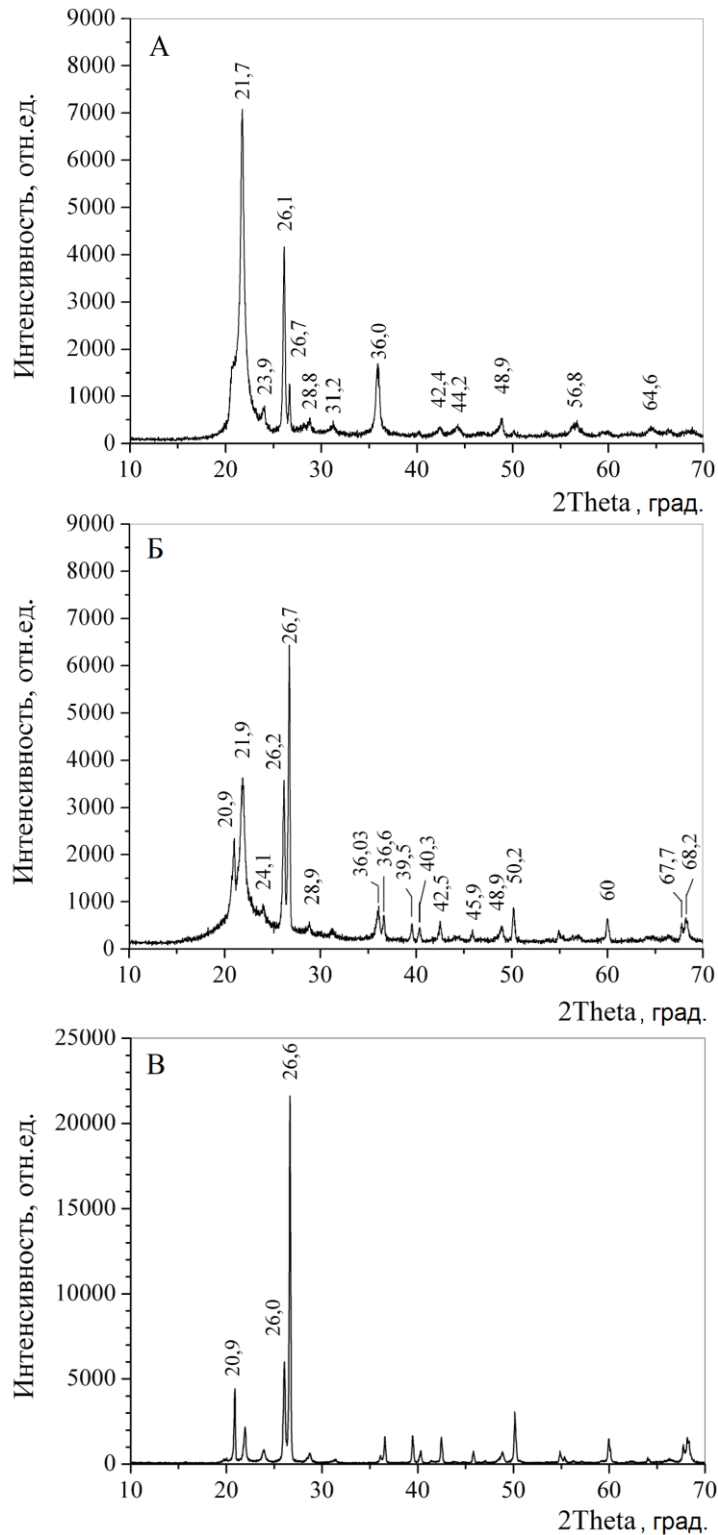


Рисунок 22. Дифрактограммы образцов силикагеля Davisil после обработки при $\gamma = 0.2$ [187]: А – 20 ч водяного пара при 300°C; Б – 20 ч при 300°C (жидкая вода в контейнере); В – 15.5 ч ВФ при 370°C. Время отсчитывалось от момента достижения заданной температуры после нагрева печи (70°C/ч)

При обработке в присутствии фазы жидкой воды и ВФ выше критической температуры гранулы силикагеля Davisil превращаются в порошок, использование которого в качестве носителя катализатора затруднительно. В этих режимах происходит относительно быстрое образование кристаллического кварца, что весьма нежелательно, поскольку целью работы было получение фазы кристобалита, образование которого удается стабилизировать только в субкритической области. По этим причинам для проведения дальнейших опытов был выбран режим ТПО при температурах не выше 374°C (критическая температура воды).

Добавление в воду гидроокиси тетраметиламмония, который используется в качестве активатора (ускорителя) превращения [188–190], не приводит в данном случае к изменению параметров получаемого продукта обработки. Поэтому в дальнейших опытах активатор не использовался.

Помимо фазового состава, в ходе обработки изменяется морфология образцов, о чем свидетельствует изменение величины удельной поверхности. На рисунке 23 приведен пример ее изменения во времени в условиях ТПО при 340°C для силикагеля Davisil grade 646 и аморфного кремнезема ОСЧ. Приведенные данные показывают, что при одинаковой тенденции к снижению удельной поверхности с увеличением времени обработки, динамика изменения морфологии двух образцов имеет различный характер. Это связано с тем, что изменение морфологии в силикагеле Davisil сопровождается фазообразованием, которое инициируется содержащимися в нем примесями (в первую очередь, щелочных металлов) и протекает через иные промежуточные формы, чем превращение без образования кристаллических фаз.

Важно отметить, что зафиксированное изменение величины удельной поверхности качественно аналогично описанному в работе [121]. Ее авторы приписывают изменения, происходящие при обработке аморфного кремнезема в ВФ, исключительно воздействию различных (в основном, азотсодержащих) активаторов – поверхностно-активных веществ (низкомолекулярных, таких как гидразин, аммониевые основания, аминоспирты, и полимерных, например,

полиэтиленimina). В данной работе описаны процессы, протекающие без добавления активаторов такого рода.

Для того, чтобы установить, как и через какие промежуточные формы протекает превращение аморфного кремнезема, были поставлены опыты, в которых стадия прогрева образца до заданной температуры была максимально сокращена, т.е. автоклавы загружались в предварительно разогретую печь. Результаты этих экспериментов представлены на рисунке 24А в качестве временных зависимостей интенсивностей основных рефлексов, присутствующих на дифрактограммах. Обращает на себя внимание наличие интервала времени, в течение которого кристалличность, проявляющаяся в присутствии выраженных рефлексов на дифрактограммах, еще не наблюдается.

Сопоставление данных рисунков 23 и 24А показывает, что резкое падение величины удельной поверхности происходит еще до того, как кристаллические

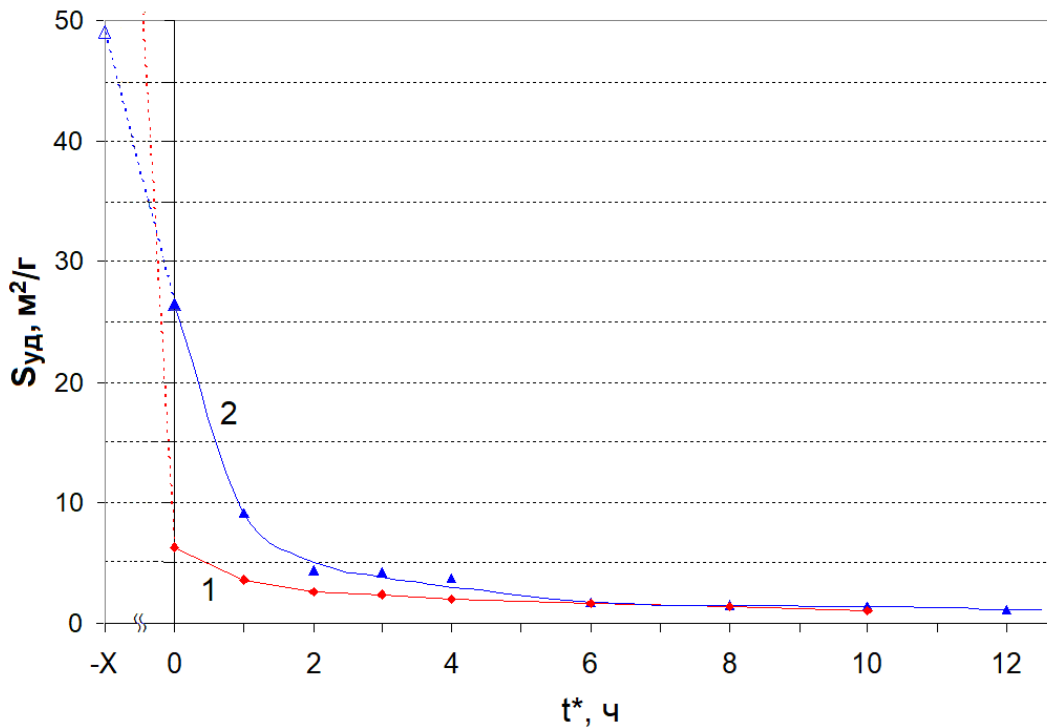


Рисунок 23. Изменение во времени величины формальной удельной поверхности носителя в условиях ТПО при 340°С [187]: 1 – силикагеля Davisil; 2 – аморфного кремнезема ОСЧ. За условный ноль принято время достижения заданной температуры

фазы становятся преобладающими в системе. Это доказывает присутствие промежуточной формы (состояния), отличного не только от конечных кристаллических форм, но и от исходного аморфного кремнезема. Ранее было показано [153], что в среде ВФ происходит гидратация аморфного кремнезема, предшествующая кристаллизации. Именно в этом гидратированном состоянии резко возрастает подвижность элементов структуры, что приводит к образованию кристаллических фаз.

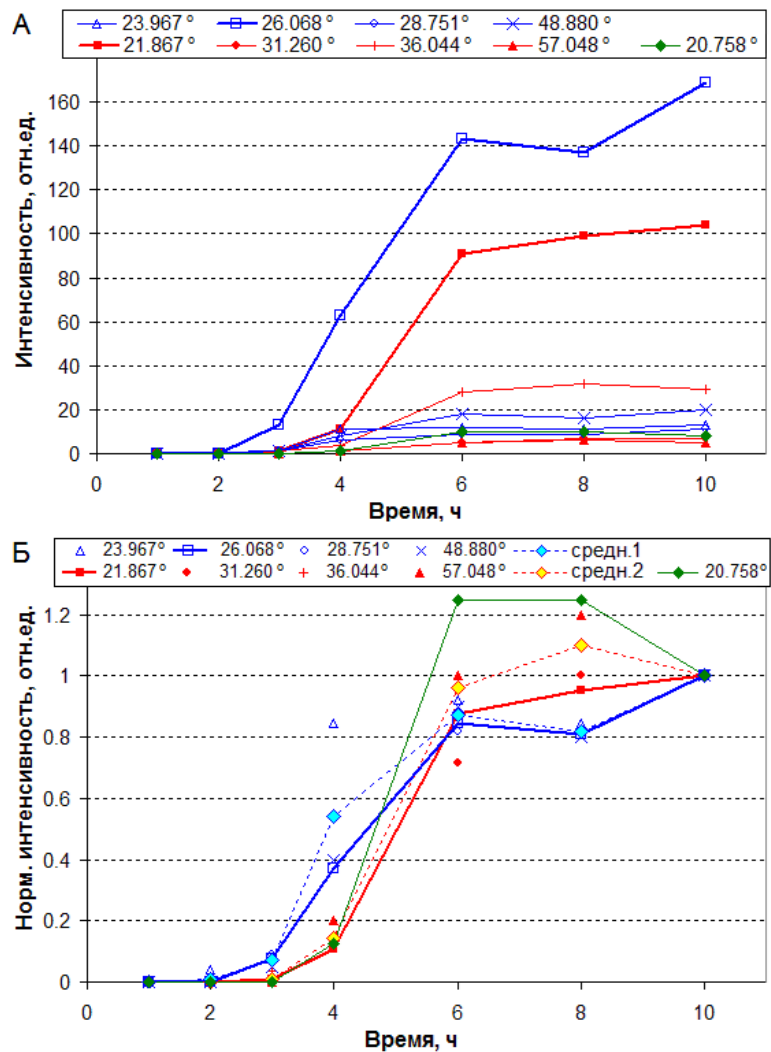


Рисунок 24. Интенсивность рефлексов, фиксируемых на дифрактограммах образцов силикагеля Davisil после ТПО при 340°С [187]: А – измеряемая; Б – относительная, т.е. нормированная по интенсивности данного рефлекса в момент времени 10 ч. Кривые интенсивности рефлексов соответствуют определенным углам отражения. Степень заполнения объема автоклава водой 20%, автоклавы загружены в печь при температуре опыта

Оценим количество воды, содержащееся в гидратированных формах образцов аморфного кремнезема, с использованием метода термогравиметрии. Будем исходить из того, что вода в различных связанных формах содержится как в исходных образцах, так и в образцах, отобранных из автоклава на разных стадиях обработки. Сопоставление данных по количеству воды, выделяющейся в ходе программированного нагрева, с величиной удельной поверхности образца может дать информацию о том, в какой форме (поверхностной или объемной) связано основное количество воды.

Как видно из данных рисунка 25, потеря массы при прогреве до 900°C исходных образцов почти пропорциональна величинам их формальных удельных поверхностей. Это позволяет полагать, что выделяющаяся вода находится в образцах в форме поверхностных ОН-групп. Следует также отметить, что закономерности потери веса (стадийность, температурные интервалы) у двух образцов совершенно различны.

После ТПО при 340°C величины удельных поверхностей многократно снижаются, и их соотношение становится обратным (выше у образца, полученного обработкой кремнезема ОСЧ – см. рисунок 23). При этом

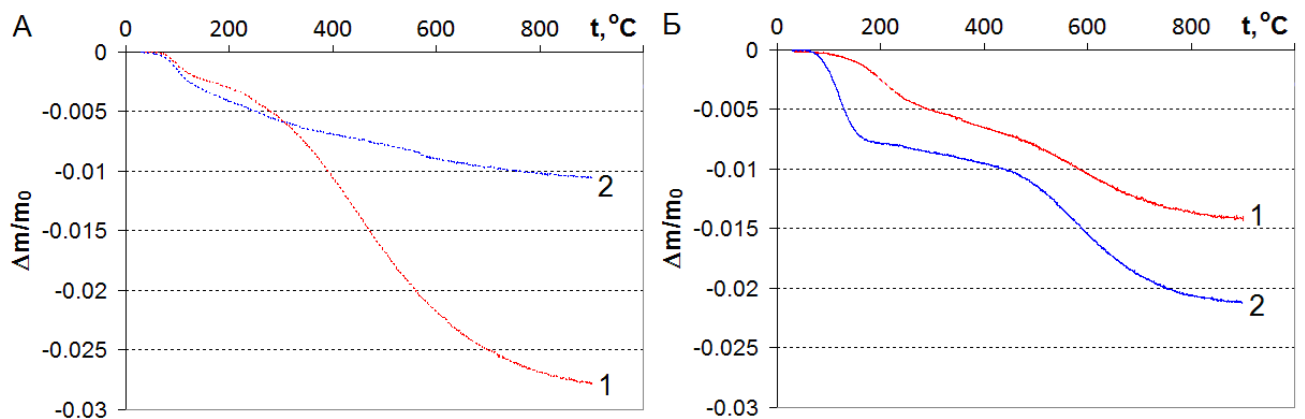


Рисунок 25. Кривые относительной потери массы образцами носителей в режиме линейного нагрева со скоростью $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ [187]: А – исходные; Б – после ТПО при 340°C . Цифрами обозначены: 1 – силикагель Davisil; 2 – аморфный кремнезем ОСЧ

содержание воды в образцах изменяется также разнонаправлено: в полученном из силикагеля Davisil оно снижается вдвое, а в полученном из кремнезема ОСЧ – вдвое возрастает. Обращает на себя внимание и изменение формы кривых потери массы: если у исходных образцов они были совершенно различны, то после ТПО эти кривые становятся подобны – наблюдается совпадение температурных диапазонов выделения воды и пропорциональность количеств воды, выделяющейся в каждом из диапазонов.

Такие изменения могут означать что:

- вода присутствует в объеме гидратированного кремнезема;
- до начала процесса кристаллизации в обоих образцах формируются аналогичные гидратированные структуры, близкие по энергетическим характеристикам.

Возвращаясь к вопросу об образовании и идентификации образующихся кристаллических фаз, рассмотрим изменение во времени относительных интенсивностей различных рефлексов (отнесенных к интенсивности после 10 ч ТПО) на дифрактограммах (см. рисунок 24Б). Несмотря на имеющийся разброс, видно, что можно выделить две группы откликов, отличающихся поведением во времени. Для обеих групп характерно наличие определенного индукционного периода в начале кинетической кривой. Однако у первой группы этот период примерно в 1.5 раза короче (≈ 2 ч). Характер изменения интенсивностей рефлексов указывает на то, что:

- они относятся к двум различным кристаллическим формам кремнезема; к 1-й форме относятся отклики, характеризующиеся углами отражения 2θ 23.967° , 26.068° , 28.751° и 48.880° , а ко второй – 21.867° , 31.260° , 36.044° и 57.048° ;

- эти две формы образуются параллельно из общего аморфного предшественника, но кинетические закономерности их образования различны.

На дифрактограммах присутствует еще один относительно интенсивный рефлекс ($2\theta = 20.758^\circ$), для которого кинетика изменения интенсивности близка к наблюдаемой для второй группы откликов. Причина его выделения из этой группы изложена ниже.

В таблице 8 приведены значения углов отражения для наиболее интенсивных рефлексов, присутствующих на дифрактограммах образцов, прошедших ТПО при 340°C, в порядке убывания их интенсивностей. Также в ней приведены положения рефлексов на стандартных дифрактограммах нескольких определенных кристаллических форм кремнезема (китита, кристобалита и тридимита).

Сопоставление данных рисунка 24Б и таблицы 8 позволяет полагать, что указанные выше группы откликов, характеризующиеся различными закономерностями изменения интенсивности во времени, могут быть отнесены к фазам китита и кристобалита. Что касается рефлекса при $2\theta = 20.758^\circ$, то в

Таблица 8. Отнесение рефлексов на дифрактограммах образцов силикагеля Davisil, прошедших ТПО [187]

Интенсивность на дифрактограмме*	Положение рефлекса (угол 2θ , град.)	Отнесение	Стандартное положение рефлекса (угол 2θ , град.)
1	26.068	китит	26.013 (max**)
2	21.867	кристобалит	21.980 (max**)
3	36.044	кристобалит	36.080
4	48.880	китит	(49)
5	23.967	китит	23.845
6	28.751	кристобалит	28.440
		китит	28.673
7	31.260	кристобалит	31.460
8	20.758	тридимит	20.453 (max**)

* Цифры в столбце соответствуют порядку убывания интенсивности рефлексов на дифрактограммах образцов (1 – максимальная, 8 – минимальная).

** Рефлекс имеет максимальную интенсивность на стандартных дифрактограммах соответствующих фаз кремнезема

стандартных дифрактограммах указанных двух фаз он отсутствует. По этой причине он может быть отнесен к фазе тридимита, для которой иные – более слабые – рефлексы не наблюдаются ввиду низкого ее содержания в образцах.

Важно отметить, что до времени обработки 10 ч при 340°C образец кремнезема ОСЧ остается рентгеноаморфным. Иными словами, процессы образования кристаллических фаз из объемно-гидратированной структуры в нем сильно замедлены. Это связано с отсутствием в образце особой чистоты ионов щелочных металлов, примеси которых всегда присутствуют в силикагелях, получаемых кислотной обработкой их силикатов (например, силиката натрия – «жидкого стекла»).

Из сказанного можно заключить, что первичным результатом обработки образцов аморфного кремнезема в среде ВФ является образование объемных гидратированных структур. О протекании процессов структурирования свидетельствует резкое падение величины удельной поверхности образцов, которое наблюдается задолго до появления на дифрактограммах выраженных рефлексов, относящихся к кристаллическим фазам SiO_2 . В зависимости от параметров обработки (температура, давление, фазовое состояние ВФ), последующее превращение, протекающее с потерей воды, приводит к образованию различных кристаллических модификаций SiO_2 , в том числе тех, которые не являются термодинамически равновесными при температуре синтеза. Тем не менее, эти модификации являются стабильными в широком диапазоне условий, что дает возможность направленного синтеза определенных кристаллических форм при варьировании последовательности и условий различных обработок.

В работе [188] получены аналогичные кинетические кривые образования трех кристаллических фаз кремнезема (кристобалит, китит, α -кварц). Следует отметить, что в цитируемой работе обработка велась в присутствии поверхностно-активного вещества (ПАВ) – гидроокиси тетраметиламмония, активирующему действию которого авторы приписывают саму возможность протекания процессов гидратации аморфного кремнезема и последующего

фазообразования. Полученные в данной работе данные показывают, что для протекания этих процессов присутствие ПАВ не является необходимым. Что касается влияния примесей ионов щелочных металлов, то оно проявляется не в процессе гидратации и снижения удельной поверхности, а, наоборот, на стадии потери воды и образования первичных кристаллических фаз – крестобалита и китита.

Поскольку в данной работе была поставлена конкретная задача синтеза фазы крестобалита, для дальнейшей обработки были выбраны образцы, полученные при ТПО аморфных предшественников при 340°C и уже содержащие эту фазу наряду с фазой китита и примесью фазы тридимита. Как видно из рисунка 25, уже после 10 ч обработки при названных условиях удельная поверхность SiO_2 снижается до величин $<1 \text{ м}^2/\text{г}$. Это позволяет полагать, что при дальнейшем нанесении каталитически активных компонентов (Na_2WO_4 , соединений марганца) модифицирования ими объема носителя уже не будет происходить, т.е. каталитическая активность может быть отнесена полностью к соединениям и фазам, присутствующим на поверхности носителя.

5.2 Структурирование и фазообразование в силикагеле под действием водного флюида различной плотности

В предыдущем разделе было показано, что обработка силикагеля DAVISIL в жидкой воде и в ВФ высокой плотности ($0.2 \text{ г}/\text{см}^3$) при температуре выше критической ($>374^\circ\text{C}$) приводит к разрушению гранул образца, что нежелательно с точки зрения последующего использования его в качестве носителя для получения катализатора. По этой причине во избежание образования конденсированной фазы воды в системе была выбрана температура обработки 380°C , которая, с одной стороны, несколько превышает критическую, но с другой, позволяет определить условия по плотности ВФ, при которых еще можно ожидать сохранения целостности гранул силикагеля в ходе обработки. Это представляется важным для использования обработанного материала в качестве носителя катализаторов.

Плотность ВФ даже при заведомом переходе всей воды во флюидное состояние выше критической температуры нельзя считать численно равной степени заполнения автоклава водой γ , поскольку образец силикагеля может как выделять связанную (адсорбированную) воду, так и поглощать воду из паровой (флюидной) фазы в ходе эксперимента.

Приведенные в разделе 5.1 данные позволяют оценить возможный вклад этих эффектов в реальную плотность ВФ (или, что то же самое, в концентрацию воды во флюидной фазе): содержание связанной воды в исследуемом силикагеле до обработки составляет ≈ 3 масс.% и несколько снижается в пределах того же порядка величины при обработке в ВФ; при этом величина удельной площади поверхности снижается в десятки раз. Пределы, в которых плотность флюида (или концентрация воды во флюидной фазе) может изменяться за счет процессов поглощения-выделения воды образцом, приведены в 3-м столбце таблицы 9. Из этих данных видно, что эти процессы не могут оказывать существенного влияния на плотность флюида: уже при степени заполнения автоклава водой $\gamma = 0.02$ их относительный вклад в величину плотности не превышает $\approx 1\%$.

Особо следует оговорить условия эксперимента, где вода не вносилась в автоклав, в котором был получен образец $\text{SiO}_2\text{-0}$. Исходное содержание воды в воздухе, заполняющем автоклав перед началом опыта не может превышать $2.34 \cdot 10^{-3}$ г, что соответствует концентрации насыщенного пара 0.0013 моль/л и его плотности $2.34 \cdot 10^{-5}$ г/см³ при 25°C [191]. При содержании связанной воды в исходном силикагеле ≈ 3 масс.%, в 1 г образца содержится $\approx 3 \cdot 10^{-2}$ г воды, которая некоторым образом перераспределяется между твердым образцом и паровой (флюидной) фазой при нагревании. Пределы изменения величины плотности ВФ для этого эксперимента, внесенные в таблицу 9, рассчитаны на основании этих оценок.

По данным СЭМ и РФА при обработке исходного силикагеля в автоклаве без добавления воды, в нем не происходит изменений морфологии и фазового состава: образец $\text{SiO}_2\text{-0}$ аморфен и состоит в основном из рыхлых агломератов

неправильной формы размером <1 мкм. Также в нем практически отсутствует мелкая фракция частиц (<0.2 мкм), наличие которой могло бы говорить о потере прочности и целостности гранул. Однако формальная величина площади поверхности $S_{уд}$ образца снижается более чем вдвое по сравнению с образцом SiO_2-380 , прогретом при той же температуре в открытом тигле на воздухе (см. таблицу 9). Обработка при добавлении в автоклав относительно малых количеств воды ($\gamma = 0.02-0.10$) приводит к резкому снижению величины $S_{уд}$ и к формированию корпускулярной структуры со вторичными макропорами, размер которых увеличивается по мере роста величины γ .

Таблица 9. Характеристики обработанных в ВФ образцов силикагеля [192]

Образец	γ	Концентрация воды в газовой/флюидной фазе, г/см ³ **	Доля частиц >0.2 мкм, %	$S_{уд}$, м ² /г	Фазовый состав
SiO_2-380^*	-	-	≈ 100	220	аморфный
SiO_2-0	0	$\approx 2 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-4}$	99	109	аморфный
$SiO_2-0.02$	0.02	0.0197–0.0203	97	9.5	аморфный
$SiO_2-0.05$	0.05	0.0497–0.0503	96	2.45	аморфный
$SiO_2-0.10$	0.10	0.0997–0.1003	15	1.1	{ кристобалит > китит } ***
$SiO_2-0.15$	0.15	0.1497–0.1503	13	0.9	{ кристобалит \approx китит } ***
$SiO_2-0.20$	0.20	0.1997–0.2003	14	0.9	{ кристобалит < китит } ***
$SiO_2-0.25$	0.25	0.2497–0.2503	13	1.3	{ кристобалит < китит } ***

* образец получен прогревом исходного силикагеля в открытом тигле на воздухе при 380°C;

** диапазон величин, рассчитанных на основании заданной степени заполнения автоклава водой γ в конкретном эксперименте и данных [187] о содержании связанной воды в исходном силикагеле и в гидратированном образце;

*** приведено соотношение интенсивностей линий основных рефлексов, соответствующих кристаллическим формам кремнезема

Заметное изменение фазового состава образца происходит при обработке силикагеля ВФ при $\gamma = 0.10$: на дифрактограмме четко видны две линии, соответствующие наиболее интенсивным рефлексам кристобалита и китита. При этом линия, соответствующая рефлексу кристобалита, более выражена, чем у китита. Кроме того, наблюдается разрушение гранул силикагеля: после обработки при $\gamma = 0.10$ частиц размером более 0.2 мм остается не более 15 масс.%.

Следует также отметить изменения формы и морфологии частиц: при переходе от необработанного силикагеля к $\text{SiO}_2-0.02$ и далее – к $\text{SiO}_2-0.05$ (см. рисунок 26) заметно увеличение размеров аморфных образований; при этом постепенно исчезает и их внутренняя пористость. Эти изменения сопровождаются снижением величины удельной поверхности. Начало образования шарообразных частиц почти равных размеров (около 10 мкм) заметно уже в образце $\text{SiO}_2-0.05$,

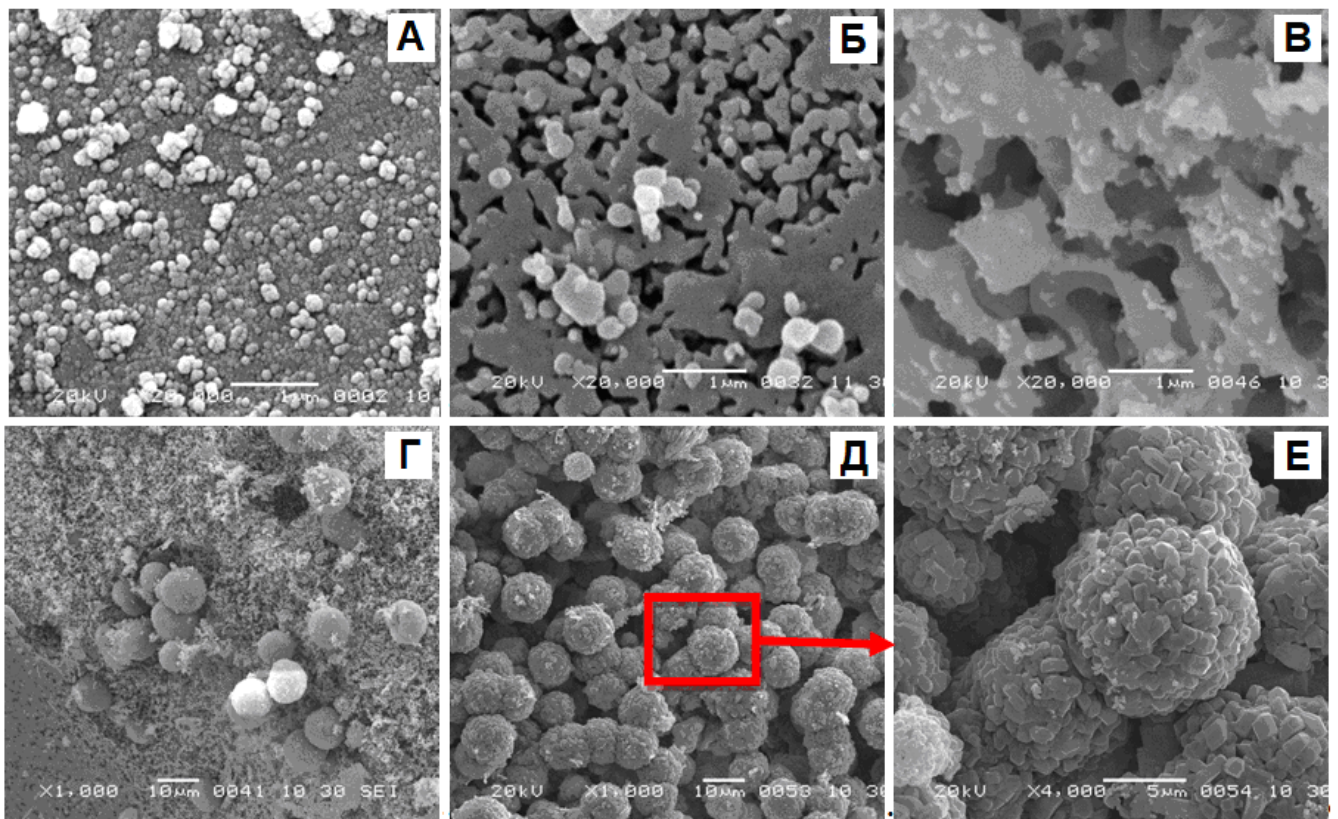


Рисунок 26. Микрофотографии СЭМ образцов силикагеля [192]: А – исходного; Б – $\text{SiO}_2-0.02$; В, Г – $\text{SiO}_2-0.05$ (при различном увеличении); Д, Е – $\text{SiO}_2-0.10$ (при различном увеличении)

который является в целом аморфным (см. рисунок 26Г). В образце SiO₂-0.10 они становятся доминирующими (см. рисунок 26Д). Как показывают снимки с увеличенным разрешением (см. рисунок 26Е), такие шарообразные образования преимущественно состоят из округлых бесформенных частиц размером 0.5–2 мкм.

С увеличением содержания воды в автоклаве предшественники, из которых формируются большинство микронных шариков, становятся более мелкими, вытянутыми, больше напоминающими пластинки. Вместе с этим, в дифрактограммах наблюдается увеличение интенсивности пика, характеризующего китит.

Совокупность наблюдаемых изменений в силикагеле при обработке при варьировании величины γ можно суммировать следующим образом:

- с увеличением плотности ВФ происходит нарастание интенсивности процессов структурирования и образования кристаллических фаз; наиболее чувствительным параметром при этом является величина удельной поверхности;

- при низкой плотности ВФ ($<3 \cdot 10^{-4}$ г/см³) происходит двукратное снижение $S_{уд}$;

- первичной кристаллической фазой является кристобалит, который последовательно превращается в китит; на это указывает постепенное снижение интенсивности рефлексов, соответствующих фазе кристобалита, при возрастании интенсивности рефлексов китита с ростом плотности ВФ и отсутствии в образце иных кристаллических фаз.

5.3 Структура катализаторов, полученных на основе образцов SiO₂, обработанных водным флюидом различной плотности

На основе образцов SiO₂, фазовый состав которых существенно различается после обработки в ВФ (аморфный силикагель, SiO₂ с различным соотношением кристобалита и китита), были приготовлены нанесенные катализаторы одинакового химического состава. На рисунке 27 приведены дифрактограммы носителей (А) и катализаторов (Б), полученных на их основе нанесением активных компонентов (вольфрамат натрия и нитрат марганца) и

термообработкой при 850°C на воздухе. Фазовый состав полученных катализаторов аналогичен тому, который был определен для образца того же состава, содержащего в качестве носителя исходный силикагель Davisil grade 646, не прошедший обработку в ВФ (далее – "стандартный"): в них присутствуют фазы Na_2WO_4 , Mn_2O_3 и α -кristобалит.

Уже в образце $\text{NaWMn}/(\text{SiO}_2-0.02)$ отмечено присутствие следов кварца. Его количество возрастает в образцах с активным компонентом, нанесенным на силикагель, обработанный при более высоких плотностях флюида. Следует отметить, что при этом в образцах катализаторов не наблюдается рефлексов, соответствующих фазе китита. Содержание кристобалита заметно увеличивается за счет превращения в него аморфной составляющей, т.к. гало в области $2\theta = 18\text{--}25^{\circ}$ становится существенно менее выраженным после нанесения активных компонентов и прокаливания.

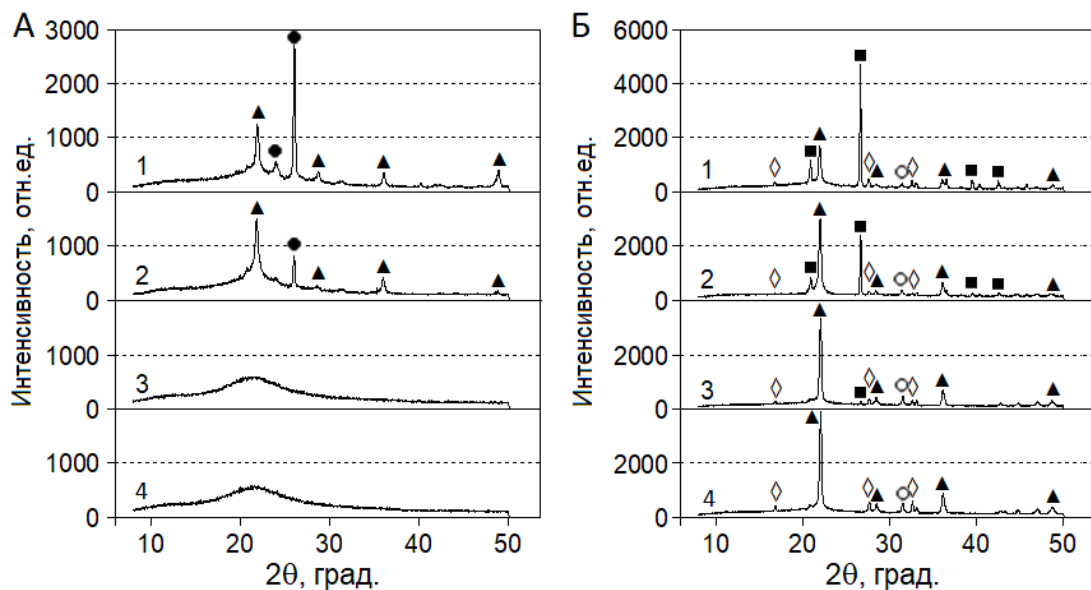


Рисунок 27. Фазовый состав образцов [192]: А – силикагели, обработанные ВФ разной плотности; Б – катализаторы $\text{NaWMn}/\text{SiO}_2$, приготовленные на их основе. Цифрами обозначены образцы: 1 – $\text{SiO}_2-0.25$; 2 – $\text{SiO}_2-0.10$; 3 – $\text{SiO}_2-0.02$; 4 – SiO_2-0 . Обозначение фаз: \blacktriangle – кристобалит; \bullet – китит; \blacksquare – кварц; \blacklozenge – Na_2WO_4 ; \circ – Mn_2O_3

Микрофотографии катализаторов, приготовленных на основе образцов SiO_2-0 и $\text{SiO}_2-0.02$, аналогичны ранее полученным снимкам "стандарного" катализатора, приготовленного пропиткой необработанного силикагеля при увеличенном размере сросшихся глобул кремнезема (см. рисунки 28А и 28Б).

На микрофотографиях катализаторов на основе SiO_2 , обработанных при более высоких значениях γ , видно, что активный компонент располагается на поверхности описанных выше микронных частиц шарообразной формы. При этом отмечено различие в распределении вольфрамата натрия и оксида марганца на шарах, образованных различными кристаллическими фазами оксида кремния (см. рисунки 28В и 28Г). В одних случаях оксид марганца представлен крупными хорошо ограниченными частицами, а вольфрамат натрия наблюдается в виде светлых полос/частиц вблизи кристаллов оксида марганца или между зернами, формирующими микронные шарообразные частицы носителя.

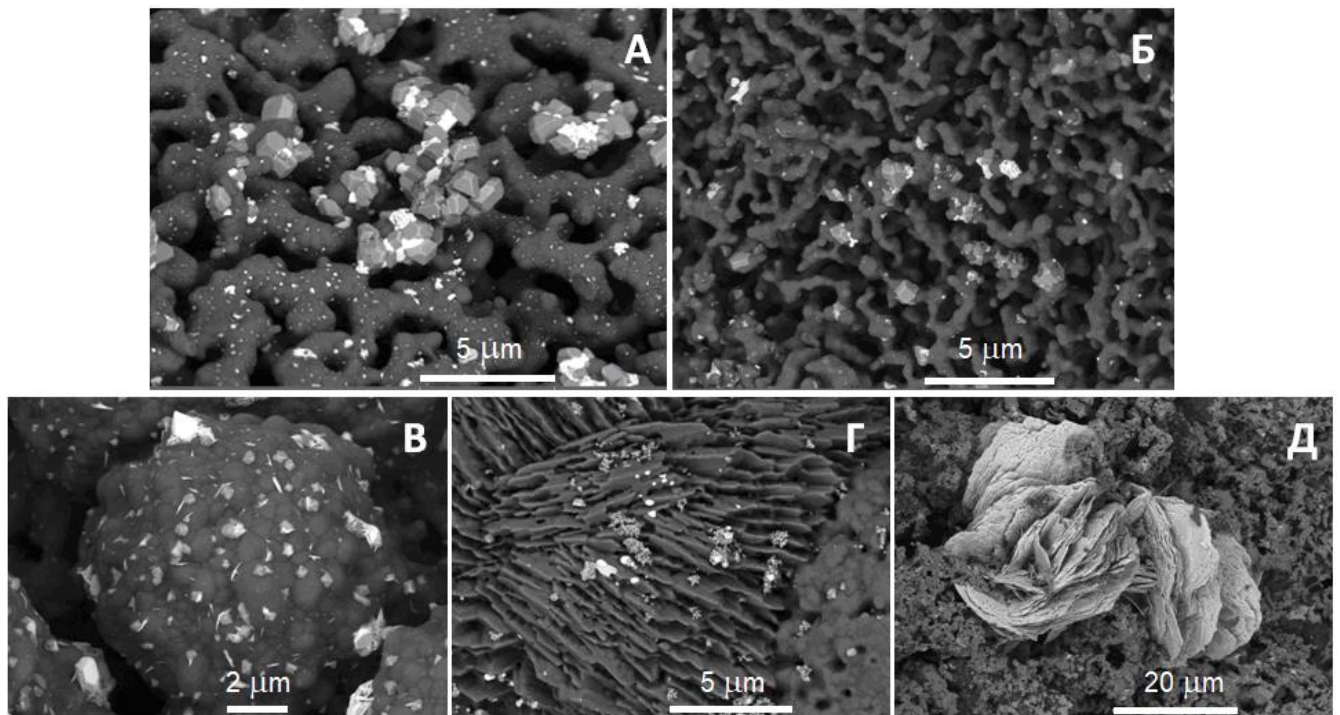


Рисунок 28. Микрофотографии СЭМ катализаторов NaWMn/SiO_2 , приготовленных на основе обработанных ВФ разной плотности силикагелей [192]: А – SiO_2-0 ; Б – $\text{SiO}_2-0.02$; В, Г – $\text{SiO}_2-0.10$ (при различном увеличении); Д – $\text{SiO}_2-0.25$

На других частицах, образованных пластинками SiO_2 , оксид марганца представлен более мелкими округлыми частицами, формирующими небольшие гроздья, а вольфрамат натрия – также округлыми частицами на ребрах пластин. При использовании носителя, полученного в среде флюида с относительно высокой плотностью, фаза вольфрамата натрия в некоторых областях образует пластинчатые кристаллы, "лепестки цветов", врезанные в объем носителя (см. рисунок 28Д). Кроме того, значительная часть менее яркой нанесенной фазы содержит все три элемента, тогда как в стандартном образце четко различались только фазы Na_2WO_4 и оксида марганца.

5.4 Каталитические свойства образцов NaWMn/SiO_2 , полученных на основе образцов силикагеля, прошедших различную предварительную обработку в среде водного флюида

Данные о каталитических свойствах систем NaWMn/SiO_2 , полученных на основе образцов силикагеля, прошедших обработку в среде ВФ различной плотности при температуре 380°C , представлены на рисунке 29. Они показывают,

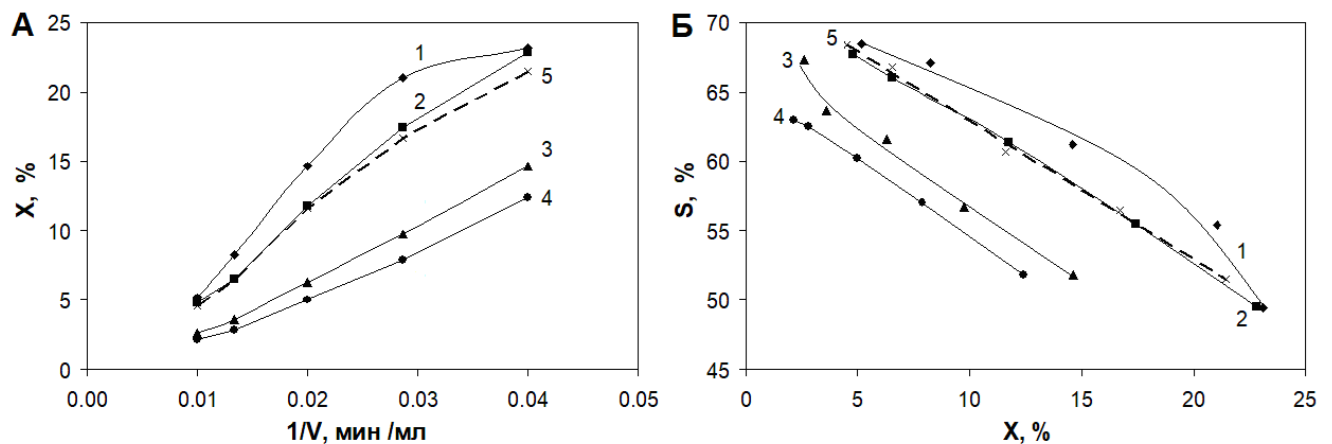


Рисунок 29. Каталитические свойства катализаторов, приготовленных на основе образцов SiO_2 , прошедших различную предварительную обработку в ВФ [192]: А – зависимость конверсии метана от обратной объемной скорости подачи реакционной смеси; Б – селективность по C_2 -углеводородам от конверсии. Цифрами обозначены образцы: 1 – $\text{SiO}_2\text{-0}$; 2 – $\text{SiO}_2\text{-0.02}$; 3 – $\text{SiO}_2\text{-0.10}$; 4 – $\text{SiO}_2\text{-0.25}$; 5 – необработанный в ВФ

что конверсия метана и селективность по продуктам ОКМ снижаются при возрастании величины γ при обработке носителя в ВФ и, соответственно, его исходной степени кристалличности. У всех катализаторов, приготовленных пропиткой кристаллизованных носителей, показатели оказались ниже «стандартного». Кроме того, на образцах, в которых наблюдается высокое содержание кварца, конверсия метана и селективность по продуктам ОКМ значительно ниже тех, в которых SiO_2 представлен только фазой кристобалита.

Следует также обратить внимание на то, что образцы катализаторов, носители которых прошли обработку в ВФ с невысокой плотностью, показали более высокие значения конверсии и селективности по сравнению со «стандартным».

На рисунке 30 представлены результаты исследования каталитических свойств образцов, полученных нанесением активных компонентов на образцы кремнезема Davisil, прошедшие предварительную ТПО при 300°C и 340°C . Они

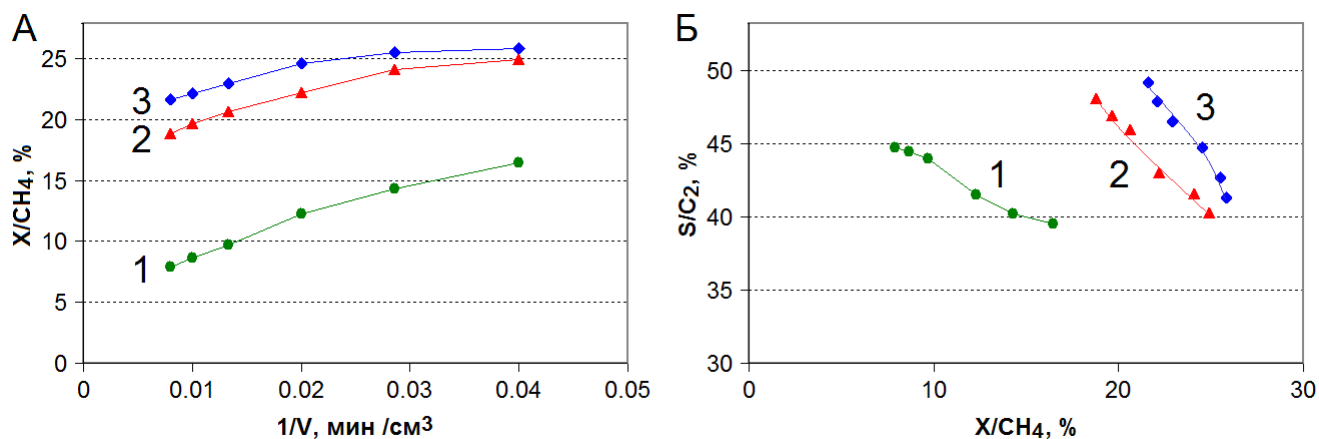


Рисунок 30. Каталитические свойства катализаторов NaWMn/SiO_2 , нанесенных на силикагель Davisil [187]: А – зависимость степени превращения метана от обратной скорости подачи реакционной смеси; Б – селективность по C_2 -углеводородам от конверсии. Цифрами обозначены образцы: 1 – исходный силикагель; 2 – после ТПО в течение 15 ч при 300°C ; 3 – после ТПО в течение 15 ч при 340°C . Условия испытания: $T = 800^\circ\text{C}$, состав реакционной смеси – $79\% \text{CH}_4 + 20\% \text{O}_2 + 1\% \text{N}_2$

показывают, что такие системы не только не уступают в активности и селективности идентичному по составу катализатору, полученному термической обработкой исходного аморфного носителя с нанесенными Na_2WO_4 и нитратом марганца, но и существенно превосходят его по данным показателям. В этих условиях обработки носителя не происходит разрушения гранул силикагеля и, следовательно, существуют иные условия массопереноса в частицах и в слое катализатора. Для процесса окисления метана, протекающего по гетерогенно-гомогенному механизму с определяющим вкладом элементарных реакций в газовой фазе в пространстве внутри слоя катализатора, этот фактор может иметь существенное значение.

В результате, если на «стандартном» катализаторе при 800°C варьированием скорости подачи реагентов удастся добиться выхода целевых компонентов (этан + этилен) не более 6.5%, то на катализаторах, полученных на основе того же носителя, но прошедшего ТПО в течение 15 ч при $300\text{--}340^\circ\text{C}$ он повышается при тех же условиях до 10–11%. В этом случае доля этилена в смеси C_2 -углеводородов возрастает с 45% до 50–53%.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что катализ осуществляется исключительно при участии компонентов, присутствующих на поверхности носителя. Модификация носителя катализатора NaWMn/SiO_2 – кристаллического кристобалита – ионами компонентов активной фазы не определяет каталитических свойств системы. При этом состояние самого носителя имеет первостепенное значение для оптимального протекания химических и фазовых превращений, составляющих каталитический цикл.

Выше было показано (см. главу 4), что замена кремнезема на оксид алюминия с аналогичными морфологическими характеристиками приводит к снижению эффективности катализатора, имеющего идентичный состав нанесенного активного компонента. Это определяется различиями в энергии взаимодействия компонентов каталитической системы с поверхностью носителя, что оказывает влияние на направление и скорость их взаимных превращений в окислительно-восстановительных реакциях.

Полученные данные указывают на то, что даже при сохранении химического и фазового состава носителя различия в каталитических свойствах систем одного состава могут быть существенными. Определяющей здесь является морфология носителя.

5.5 Заключение к главе 5

Целью данной работы является оптимизация каталитических свойств нанесенных NaWMn-оксидных катализаторов на основе раскрытия основных черт механизма их каталитического действия, с чем связаны основные задачи, которые решались в ходе исследований.

В главе 3 была установлена связь каталитических свойств смешанной оксидной системы NaWMn/SiO₂ в процессе ОКМ с ее составом, а также роль отдельных компонентов в ее формировании при использовании «стандартного» метода синтеза путем пропитки носителя (аморфного кремнезема) солевыми предшественниками активных компонентов (Na, W и Mn) и термообработки. Определены основные закономерности взаимодействия компонентов системы в ходе каталитического процесса.

В главе 4 выявлены основные закономерности вовлечения кислорода в каталитический процесс и механизм окислительно-восстановительных превращений в активном компоненте катализатора NaWMn/SiO₂. Важным результатом явилось установление роли носителя и оптимального взаимодействия между ним и нанесенными компонентами в ходе окислительно-восстановительных превращений, связанных с переходом $Mn^{2+} \leftrightarrow Mn^{3+}$ и протекающих с участием расплава на основе вольфрамата натрия.

Изложенные в главе 5 результаты показывают, что существенное влияние на каталитические свойства конечных систем NaWMn/SiO₂ одного химического состава оказывает предварительная обработка кремнеземного носителя в среде ВФ. Решающим фактором оказывается время обработки, а также несколько параметров ВФ:

- фазовый состав (жидкая вода, водяной пар, ВФ с температурой выше критической);

- плотность;
- температура.

Возможность формирования кристаллических фаз зависит от химического состава исходного аморфного кремнезема: в образце высокой чистоты (не содержащем примесей ионов щелочных металлов) при обработке в среде ВФ происходит снижение величины удельной площади поверхности без формирования кристаллических фаз. Состав кристаллических фаз, формирующихся при обработке силикагеля, содержащего эти примеси, зависит от перечисленных выше параметров обработки и влияет на каталитические свойства получаемых в дальнейшем систем NaWMn/SiO_2 .

Закономерности изменения каталитических свойств при использовании носителей, прошедших ТПО при температуре ниже критической ($300\text{--}340^\circ\text{C}$) и выше критической (380°C) несколько различаются. Так, если при ТПО в носителе формируется фаза кристобалита, последующее нанесение активного компонента приводит к получению катализаторов, проявляющих одновременно весьма высокую активность и селективность в процессе ОКМ, существенно превышающие эти показатели для образца, полученного на основе исходного (необработанного) носителя (см. рисунок 30). Обработка носителя при температуре выше критической дает некоторое улучшение каталитических свойств только при низких плотностях флюида, при которых обработка не приводит еще к образованию кристаллических фаз. Если при предварительной обработке носителя в ВФ высокой плотности выше критической температуры формируются кристаллические фазы (в том числе, кристобалит), то это приводит к снижению эффективности конечного катализатора.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведено сопоставление данных, полученных методом термодесорбции кислорода и при окислении метана в присутствии образцов, содержащих нанесенные на SiO_2 и Al_2O_3 отдельные компоненты NaWMn -оксидной системы и их комбинации. Установлено, что каталитические свойства образцов в процессе окислительной конденсации метана определяются возможностью протекания окислительно-восстановительного цикла и способностью носителя обеспечить его за счет оптимального взаимодействия нанесенных компонентов.

2. Определены кинетические закономерности образования продуктов окисления метана при его взаимодействии с системой NaWMn/SiO_2 в импульсном режиме. Показано, что в активном окисленном состоянии система содержит две формы реакционноспособного кислорода, но только одна из них – относительно короткоживущая – участвует в стационарной каталитической реакции окисления метана.

3. Методами термопрограммированного восстановления, рентгенофазового анализа, фотоэлектронной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии с элементным анализом установлено, что окислительно-восстановительный каталитический цикл в процессе окислительной конденсации метана протекает с участием расплава на основе вольфрамата натрия и связан с превращением $\text{Mn}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{MnWO}_4$.

4. Обработка предшественников катализаторов и носителей в среде водных флюидов высокой плотности при температурах вблизи критической точки воды позволяет в широких пределах варьировать их фазовый состав и морфологию. Впервые показано, что в процессе окислительной конденсации метана катализаторы NaWMn/SiO_2 на носителе, прошедшем термопаровую обработку в водном флюиде при температурах ниже критической, существенно превосходят по активности и селективности образец того же состава на исходном необработанном носителе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thorsteinson E.M., Wilson T.P., Young F.G., Kasai P.H. The oxidative dehydrogenation of ethane over catalysts containing mixed oxides of molybdenum and vanadium // *Journal of Catalysis*. — 1978. — V. 52, № 1. — P. 116–132.
2. Keller G.E., Bhasin M.M. Synthesis of ethylene via oxidative coupling of methane: I. Determination of active catalysts // *Journal of Catalysis*. — 1982. — V. 73, № 1. — P. 9–19.
3. Driscoll D.J., Campbell K.D., Lunsford J.H. Surface-generated gas-phase radicals: formation, detection and role in catalysis // *Advances in Catalysis*. — 1987. — V. 35, № C. — P.139–186.
4. Синев М.Ю., Корчак В.Н., Крылов О.В. Механизм парциального окисления метана // *Успехи химии*. — 1989. — Т. 58, № 1. — С. 38–57.
5. Methane conversion by oxidative processes. Fundamental and engineering aspects / Ed. by E.E. Wolf. — New York: Springer, 1992. — 548 p.
6. Voskresenskaya E.N., Roguleva V.G., Anshits A.G. Oxidant activation over structural defects of oxide catalysts in oxidative methane coupling // *Catalysis Reviews Science and Engineering*. — 1995. — V. 37, № 1. — P. 101–147.
7. Синев М.Ю., Марголис Л.Я., Корчак В.Н. Гетерогенные реакции свободных радикалов в процессах окисления // *Успехи химии*. — 1995. — Т. 64, № 4. — С. 373–389.
8. Martin G.A., Mirodatos C. Surface chemistry in the oxidative coupling of methane // *Fuel Processing Technology*. — 1995. — V. 42, № 2–3. — P. 179–215.
9. Schuurman Y., Mirodatos C. Uses of transient kinetics for methane activation studies // *Applied Catalysis A: General*. — 1997. — V. 151, № 1. — P. 305–331.
10. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. — Москва: Наука, 1998. — 369 с.
11. Centi G., Cavani F., Trifirò F. Selective oxidation by heterogeneous catalysis. — New York: Springer, 2001. — 505 p.

12. Sinev M.Y. Free radicals in catalytic oxidation of light alkanes: kinetic and thermochemical aspects // *Journal of Catalysis*. — 2003. — V. 216, № 1–2. — P. 468–476.
13. Sinev M., Arutyunov V., Romanets A. Kinetic models of C1–C4 alkane oxidation as applied to processing of hydrocarbon gases: principles, approaches and developments // *Advances in Chemical Engineering*. — 2007. — V. 32. — P. 167–258.
14. Kondratenko E.V., Baerns M. Oxidative coupling of methane // *Handbook of Heterogeneous Catalysis* / Eds. G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp. — Weinheim: Wiley-VCH, 2008. — P. 3010–3023. — 3865 p.
15. Sinev M.Y., Fattakhova Z.T., Lomonosov V.I., Gordienko Y.A. Kinetics of oxidative coupling of methane: bridging the gap between comprehension and description // *Journal of Natural Gas Chemistry*. — 2009. — V. 18, № 3. — P. 273–287.
16. Schwarz H. Thermal hydrogen-atom transfer from methane: A mechanistic exercise // *Chemical Physics Letters*. — 2015. — V. 629. — P. 91–101.
17. Sokolovskii V.D., Mamedov E.A. Oxidative coupling of hydrocarbons // *Catalysis Today*. — 1992. — V. 14, № 3–4. — P. 331–486.
18. Крылов О.В. Пути повышения эффективности катализаторов окислительной конденсации метана // *Успехи химии*. — 1992. — Т. 61, № 8. — С. 1550–1563.
19. Lunsford J.H. The catalytic oxidative coupling of methane // *Angewandte Chemie International Edition*. — 1995. — V. 34, № 9. — P. 970–980.
20. Zavyalova U., Holena M., Schlögl R., Baerns M. Statistical analysis of past catalytic data on oxidative methane coupling for new insights into the composition of high-performance catalysts // *ChemCatChem*. — 2011. — V. 3, № 12. — P. 1935–1947.
21. Arndt S., Otremba T., Simon U., Yildiz M., Schubert H., Schomäcker R. Mn–Na₂WO₄/SiO₂ as catalyst for the oxidative coupling of methane. What is really known? // *Applied Catalysis A: General*. — 2012. — V. 425–426. — P. 53–61.

22. Cavani F., Trifirò F. Partial oxidation of C₂ to C₄ paraffins // Basic principles in applied catalysis / Ed. by M. Baerns. — Berlin: Springer-Verlag, 2004. — P. 19–84. — 557 p.
23. Бычков В.Ю., Синев М.Ю., Корчак В.Н., Аптекарь Е.Л., Крылов О.В. Исследование взаимодействия метана с системами на основе оксидов V, Mo и W методом сканирующей калориметрии // Кинетика и катализ. — 1986. — Т. 27, № 5. — С. 1190–1195.
24. Centi G., Trifirò F., Ebner J.R., Franchetti V.M. Mechanistic aspects of maleic anhydride synthesis from C₄ hydrocarbons over phosphorus vanadium oxide // Chemical Reviews. — 1988. — V. 88, № 1. — P. 55–80.
25. Lin M.M. Selective oxidation of propane to acrylic acid with molecular oxygen // Applied Catalysis A: General. — 2001. — V. 207, № 1–2. — P. 1–16.
26. Ruth K., Kieffer R., Burch R. Mo–V–Nb oxide catalysts for the partial oxidation of ethane: I. Preparation and structural characterization // Journal of Catalysis. — 1998. — V. 175, № 1. — P. 16–26.
27. Tessier L., Bordes E., Gubelmann-Bonneau M. Active specie on vanadium-containing catalysts for the selective oxidation of ethane to acetic acid // Catalysis Today. — 1995. — V. 24, № 3. — P. 335–340.
28. Ломоносов В.И., Синев М.Ю. Механизм и кинетика процесса окислительной конденсации метана // Кинетика и катализ. — 2016. — Т. 57, № 5. — С. 652–684.
29. Ito T., Lunsford J.H. Synthesis of ethylene and ethane by partial oxidation of methane over lithium-doped magnesium oxide // Nature. — 1985. — V. 314, № 6013. — P. 721–722.
30. Driscoll D.J., Martir W., Wang J.X., Lunsford J.H. Formation of gas-phase methyl radicals over magnesium oxide // Journal of the American Chemical Society. — 1985. — V. 107, № 1. — P. 58–63.
31. Driscoll D.J., Lunsford J.H. Gas-phase radical formation during the reactions of methane, ethane, ethylene, and propylene over selected oxide catalysts // The Journal of Physical Chemistry. — 1985. — V. 89, № 21. — P. 4415–4418.

32. Otsuka K., Jinno K., Morikawa A. The catalysts active and selective in oxidative coupling of methane // *Chemistry Letters*. — 1985. — V. 14, № 4. — P. 499–500.

33. Lin C.H., Campbell K.D. Wang J.X., Lunsford J.H. Oxidative dimerization of methane over lanthanum oxide // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1986. — V. 90, № 4. — P. 534–537.

34. Otsuka K., Jinno K., Morikawa A. Active and selective catalysts for the synthesis of C_2H_4 and C_2H_6 via oxidative coupling of methane // *Journal of Catalysis*. — 1986. — V. 100, № 2 — P. 353–359.

35. Choudhary V.R., Chaudhari S.T., Rajput A.M., Rane V.H. Oxidative coupling of methane to C_2 -hydrocarbons over La-promoted MgO catalysts // *Journal of the Chemical Society. Chemical Communications*. — 1989. — V. 9. — P. 555–556.

36. Choudhary V.R., Chaudhari S.T., Rajput A.M., Rane V.H. Oxidative coupling of methane to C_2 -hydrocarbons over La-promoted CaO catalysts // *Catalysis Letters*. — 1989. — V. 3, № 1. — P. 85–87.

37. Синеv М.Ю., Тюленин Ю.П., Розентуллер Б.В. Каталитические свойства нанесенных на MgO оксидов элементов III группы в реакции окислительной конденсации метана // *Кинетика и катализ*. — 1991. — Т. 32, № 4. — С. 896–901.

38. Filkova D.G., Petrov L.A., Sinev M.Y., Tyulenin Y.P. Effect of the method of preparation of Nd_2O_3 -MgO catalyst on its efficiency in the reaction of oxidative coupling of methane // *Catalysis Letters*. — 1992. — V. 13, № 4. — P. 323–329.

39. Lee S.H., Jung D.W., Kim J.B., Kim Y.R. Effect of altrivalent cation-doping on catalytic activity of neodymium sesquioxide for oxidative coupling of methane // *Applied Catalysis A: General*. — 1997. — V. 164, № 1–2. — P. 159–169.

40. Burrows A., Kiely C.J., Hargreaves J.S.J., Joyner R.W., Hutchings G.J., Sinev M.Y., Tulenin. Y.P. Structure/function relationships in MgO-doped Nd_2O_3 catalysts for the methane coupling reaction // *Journal of Catalysis*. — 1998. — V. 173, № 2. — P. 383–398.

41. Gayko G., Wolf D., Kondratenko E.V., Baerns M. Interaction of oxygen with pure and SrO-doped Nd_2O_3 catalysts for the oxidative coupling of methane: study of work function changes // *Journal of Catalysis*. — 1998. — V. 178, № 2. — P. 441–449.

42. Дедов А.Г., Локтев А.С., Менщиков В.А., Пархоменко В.А., Тельпуховская Н.О., Моисеев И.И. Лантан-цериевые катализаторы для окислительной димеризации метана в автотермическом режиме // *Химическая технология*. — 2006. — Т. 7, № 4. — С. 5–11.

43. Papa F., Gingasu D., Patron L., Miyazaki A., Balint I. On the nature of active sites and catalytic activity for OCM reaction of alkaline-earth oxides-neodymia catalytic systems // *Applied Catalysis A: General*. — 2010. — V. 375, № 1. — P. 172–178.

44. Ivanov D.V., Isupova L.A., Gerasimov E.Y., Dovlitova L.S., Glazneva T.S., Prosvirin I.P. Oxidative methane coupling over Mg, Al, Ca, Ba, Pb-promoted SrTiO_3 and Sr_2TiO_4 : influence of surface composition and microstructure // *Applied Catalysis A: General*. — 2014. — V. 485. — P. 10–19.

45. Иванова Ю.А., Петров Р.В., Решетников С.И., Исупова Л.А. Исследование окислительной конденсации метана на Sr_2TiO_4 катализаторах: влияние методов приготовления // *Вестник Томского государственного университета. Химия*. — 2017. — № 8. — С. 38–48.

46. Pat. 4499322 US. Methane conversion / C.A. Jones, J.A. Sofranko; priority 12.08.1983; publ. 12.02.1985.

47. Миначев Х.М., Усачев Н.Я., Ходаков Ю.С., Удут В.Н., Макаров П.А. Марганцевые катализаторы окислительной конденсации метана с добавками солей щелочных и щелочноземельных металлов // *Известия Академии наук СССР: Серия химическая*. — 1987. — № 9. — С. 2124–2126.

48. Sofranko J.A., Leonard J.J., Jones C.A. The oxidative conversion of methane to higher hydrocarbons // *Journal of Catalysis*. — 1987. — V. 103, № 2. — P. 302–310.

49. Jones C.A., Leonard J.J., Sofranko J.A. The oxidative conversion of methane to higher hydrocarbons over alkali-promoted MnSiO_2 // *Journal of Catalysis*. — 1987. — V. 103, № 2. — P. 311–319.

50. Sofranko J.A., Leonard J.J., Jones C.A., Gaffney A.M., Withers H.P. Catalytic oxidative coupling of methane over sodium-promoted Mn/SiO₂ and Mn/MgO // *Catalysis Today*. — 1988. — V. 3, № 2–3. — P. 127–135.

51. Minachev K.M., Usachev N.Y., Belanova E.P., Shirokova G.A. Forming and redox properties of silica-supported Mn catalysts of oxidative coupling of methane // *Catalysis Today*. — 1992. — V. 13, № 4. — P. 565–566.

52. Fang X.P., Li S.B., Lin J.Z., Chu Y.L. Oxidative coupling of methane on W-Mn catalysts // *Journal of Molecular Catalysis (China)*. — 1992. — V. 6. — P. 255–259.

53. Fang X.P., Li S.B., Lin J.Z., Chu Y.L. Oxidative coupling of methane on W-Mn catalysts // *Journal of Molecular Catalysis (China)*. — 1992. — V. 6. — P. 427–433.

54. Aika K., Lunsford J.H. Surface reactions of oxygen ions. 1. Dehydrogenation of alkanes by oxygen (1–) ions on magnesium oxide // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1977. — V. 81, № 14. — P. 1393–1398.

55. Burrows A., Kiely C.J., Hutchings G.J., Joyner R.W., Sinev M.Y. Structure/function relationships in Nd₂O₃-doped MgO catalysts for the methane coupling reaction // *Journal of Catalysis*. — 1997. — V. 167, № 1. — P. 77–91.

56. Синеv М.Ю., Корчак В.Н., Крылов О.В. Высокоселективное образование этана при восстановлении ВаО₂ метаном // *Кинетика и катализ*. — 1986. — Т. 27, № 5. — С. 1274.

57. Otsuka K., Murakami Y., Wada Y., Said A.A., Morikawa A. Oxidative couplings of methane, ethane, and propane with sodium peroxide at low temperatures // *Journal of Catalysis*. — 1990. — V. 121, № 1. — P. 122–130.

58. Синеv М.Ю., Филкова Д.Г., Бычков В.Ю., Ухарский А.А., Крылов О.В. Основность катализаторов окислительной конденсации метана // *Кинетика и катализ*. — 1991. — Т. 32, № 1. — С. 157–162.

59. Mestl G., Knozinger H., Lunsford J.H. High temperature in situ raman spectroscopy of working oxidative coupling catalysts // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. — 1993. — V. 97, № 3. — P. 319–321.

60. Pacheco J.G., Eon J.G., Schmal M. Oxidative coupling of methane on Ce/Na/CaO catalysts // *Catalysis Letters*. — 2000. — V. 68, № 3–4. — P. 197–202.

61. Palmer M.S., Neurock M., Olken M.M. Periodic density functional theory study of the dissociative adsorption of molecular oxygen over La_2O_3 // *Journal of Physical Chemistry B*. — 2002. — V. 106, № 25. — P. 6543–6547.

62. Palmer M.S., Neurock M., Olken M.M. Periodic density functional theory study of methane activation over La_2O_3 : activity of O^{2-} , O^- , O_2^{2-} , oxygen point defect, and Sr^{2+} -doped surface sites // *Journal of the American Chemical Society*. — 2002. — V. 124, № 28. — P. 8452–8461.

63. Hinsen W., Bytyn W., Baerns M. Oxidative dehydrogenation and coupling of methane // *8th International Congress on Catalysis. Volume 3*. — Weinheim: Verlag Chemie, 1984. — P. 581–592. — 701 p.

64. Синев М.Ю., Воробьева Г.А., Корчак В.Н. Закономерности окислительной конденсации метана на нанесенных $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторах // *Кинетика и катализ*. — 1986. — Т. 27, № 5. — С. 1164–1169.

65. Harris K.D.M., Ueda W., Thomas J.M., Smith G.W. $\text{Cs}_2\text{Bi}_{10}\text{Ca}_6\text{Cl}_{12}\text{O}_{16}$: a new type of catalyst for selective oxidation derived from bismuth oxychloride // *Angewandte Chemie International Edition in English*. — 1988. — V. 27, № 10. — P. 1364–1365.

66. Ueda W., Thomas J.M. Bismuth-rich layered solids as catalysts for the oxidation of methane to higher hydrocarbons // *Journal of the Chemical Society. Chemical Communications*. — 1988. — V. 17. — P. 1148–1149.

67. Williams J., Jones R.H., Thomas J.M., Kent J. A comparison of the catalytic performance of the layered oxychlorides of bismuth, lanthanum and samarium in the conversion of methane to ethylene // *Catalysis Letters*. — 1989. — V. 3, № 3. — P. 247–255.

68. Gaffney A.M., Jones C.A., Leonard J.J., Sofranko J.A. Oxidative coupling of methane over sodium promoted praseodymium oxide // *Journal of Catalysis*. — 1988. — V. 114, № 2. — P. 422–432.

69. Kaliaguine S.L., Shelimov B.N., Kazansky V.B. Reactions of methane and ethane with hole centers O(-) // *Journal of Catalysis*. — 1978. — V. 55, № 3. — P. 384–393.

70. Синев М.Ю., Бычков В.Ю. Закономерности процессов восстановления-окисления катализаторов окислительной конденсации метана. III. механизм реокисления катализаторов // *Кинетика и катализ*. — 1993. — Т. 34, № 2. — С. 309–313.

71. Синев М.Ю., Бычков В.Ю. Высокотемпературная дифференциальная сканирующая калориметрия *in situ* в исследовании механизма каталитических процессов // *Кинетика и катализ*. — 1999. — Т. 40, № 6. — С. 906–925.

72. Trionfetti C., Crapanzano S., Babich I.V., Seshan K., Lefferts L. Lithium ions incorporation in MgO for oxidative dehydrogenation/cracking of propane: active site characterization and mechanism of regeneration // *Catalysis Today*. — 2009. — V. 145, № 1–2. — P. 19–26.

73. Sinev M.Y. Elementary steps of radical-surface interactions in oxidative coupling of methane // *Catalysis Today*. — 1992. — V. 13, № 4. — P. 561–564.

74. Sinev M.Y. Kinetic modeling of heterogeneous-homogeneous radical processes of the partial oxidation of low paraffins // *Catalysis Today*. — 1995. — V. 24, № 3. — P. 389–393.

75. Sinev M.Y. Modeling of oxidative transformations of light alkanes over heterogeneous catalysts // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. — 2007. — V. 1, № 4. — P. 412–433.

76. Берман А.Д., Фаттахова З.Т., Синев М.Ю., Бычков В.Ю. Циклические процессы восстановления и подвижность кислорода в сложных оксидных катализаторах. III. Изучение диффузии кислорода в решетке хромита кобальта // *Кинетика и катализ*. — 1991. — Т. 32, № 6. — С. 1419–1424.

77. Pat. 4205194A US. Process for the conversion of relatively low molecular weight hydrocarbons, to higher molecular weight hydrocarbons, catalyst-reagents for such use in such process, and the regeneration thereof / H.L. Mitchell, R.H. Waghorne; priority 18.12.1978; publ. 27.05.1980.

78. Fang T., Yeh C. Interactions of methane with ThO_2SiO_2 surface at 1073 K // *Journal of Catalysis*. — 1981. — V. 69, № 1. — P. 227–229.

79. Baerns M., Zanthoff H. Oxidative coupling of methane in the gas phase. Kinetic simulation and experimental verification // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. — 1990. — V. 29, № 1. — P. 2–10.

80. McCarty J.G., McEwen A.B., Quinlan M.A. Models of the direct catalytic partial oxidation of light alkanes // *Studies in Surface Science and Catalysis*. — 1990. — V. 55, № C. — P. 405–415.

81. Mars P., van Krevelen D.W. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts // *Chemical Engineering Science*. — 1954. — V. 3, S. 1. — P. 41–59.

82. Синев М.Ю., Корчак В.Н., Крылов О.В. Кинетика окислительной конденсации метана в присутствии катализатора 40% $\text{PbO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. I. Кинетика окисления метана // *Кинетика и катализ*. — 1989. — Т. 30, № 4. — С. 855–859.

83. Синев М.Ю., Корчак В.Н., Крылов О.В. Кинетика окислительной конденсации метана в присутствии катализатора 40% $\text{PbO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. II. Кинетика окисления этана и этилена // *Кинетика и катализ*. — 1989. — Т. 30, № 4. — С. 860–864.

84. Ломоносов В.И., Гордиенко Ю.А., Синев М.Ю. Кинетические закономерности процесса окислительной конденсации метана в присутствии модельных катализаторов // *Кинетика и катализ*. — 2013. — Т. 54, № 4. — С. 474–486.

85. Chung E.Y., Wang W., Luo S., Nadgouda S., Fan L.S. Oxidative coupling of methane // *Chemical looping partial oxidation gasification, reforming, and chemical syntheses* / Ed. by L.S. Fan. — Cambridge: Cambridge University Press, 2017. — P. 172–235. — 470 p.

86. Никольский Б.П., Григоров О.Н., Позин М.Е. Справочник химика. Т. 1. Общие сведения. Строение вещества. Свойства важнейших веществ. Лабораторная техника. — Москва: Химия, 1971. — 1072 с.

87. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. — Москва: Химия, 1968. — 472 с.
88. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. — Ленинград: Химия, 1983. — 392 с.
89. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. — Киев: Наукова думка, 1977. — 359 с.
90. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. — Москва: Наука, 1986. — 304 с.
91. Yildiz M., Simon U., Otremba T., Aksu Y., Kailasam K., Thomas A., Schomäcker R., Arndt S. Support material variation for the Mn_xO_y - Na_2WO_4/SiO_2 catalyst // *Catalysis Today*. — 2014. — V. 228. — P. 5–14.
92. Yildiz M., Aksu Y., Simon U., Kailasam K., Görke O., Rosowski F., Schomäcker R., Thomas A., Arndt S. Enhanced catalytic performance of Mn_xO_y - Na_2WO_4/SiO_2 for the oxidative coupling of methane using an ordered mesoporous silica support // *Chemical Communications*. — 2014. — V. 50, № 92. — P. 14440–14442.
93. Godini H.R., Gili A., Görke O., Arndt S., Simon U., Thomas A., Schomäcker R., Wozny G. Sol-gel method for synthesis of Mn - Na_2WO_4/SiO_2 catalyst for methane oxidative coupling // *Catalysis Today*. — 2014. — V. 236, Part A. — P. 12–22.
94. Yildiz M., Aksu Y., Simon U., Otremba T., Kailasam K., Göbel C., Girgsdies F., Görke O., Rosowski F., Thomas A., Schomäcker R., Arndt S. Silica material variation for Mn_xO_y - Na_2WO_4/SiO_2 // *Applied Catalysis A: General*. — 2016. — V. 525. — P. 168–179.
95. Colmenares M.G., Simon U., Yildiz M., Arndt S., Schomaecker R., Thomas A., Rosowski F., Gurlo A., Görke O. Oxidative coupling of methane on the Na_2WO_4 - Mn_xO_y catalyst supported on ordered mesoporous silica: COK-12 as an inexpensive alternative to SBA-15 // *Catalysis Communications*. — 2016. — V. 85. — P. 75–78.

96. Fleischer V., Littlewood P., Parishan S., Schomäcker R. Chemical looping as reactor concept for the oxidative coupling of methane over a $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{SiO}_2$ catalyst // *Chemical Engineering Journal*. — 2016. — V. 306. — P. 646–654.

97. Fleischer V., Simon U., Parishan S., Colmenares M.G., Görke O., Gurlo A., Riedel W., Thum L., Schmidt J., Risse T., Dinse K.P., Schomäcker R. Investigation of the role of the $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{SiO}_2$ catalyst composition in the oxidative coupling of methane by chemical looping experiments // *Journal of Catalysis*. — 2018. — V. 360. — P. 102–117.

98. Parishan S., Littlewood P., Arinchtin A., Fleischer V., Schomäcker R. Chemical looping as a reactor concept for the oxidative coupling of methane over the $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ catalyst, benefits and limitation // *Catalysis Today*. — 2018. — V. 311. — P. 40–47.

99. Parishan S., Nowicka E., Fleischer V., Schomäcker R. Investigation into consecutive reactions of ethane and ethene under the OCM reaction conditions over $\text{Mn}_x\text{O}_y\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ catalyst // *Catalysis Letters*. — 2018. — V. 148, № 6. — P. 1659–1675.

100. Beck B., Fleischer V., Arndt S., Hevia M.G., Urakawa A., Hugo P., Schomäcker R. Oxidative coupling of methane – A complex surface/gas phase mechanism with strong impact on the reaction engineering // *Catalysis Today*. — 2014. — V. 228. — P. 212–218.

101. Jašo S., Sadjadi S., Godini H.R., Simon U., Arndt S., Görke O., Berthold A., Arellano-Garcia H., Schubert H., Schomäcker R., Wozny G. Experimental investigation of fluidized-bed reactor performance for oxidative coupling of methane // *Journal of Natural Gas Chemistry*. — 2012. — V. 21, № 5. — P. 534–543.

102. Sadjadi S., Jašo S., Godini H.R., Arndt S., Wollgarten M., Blume R., Görke O., Schomäcker R., Wozny G., Simon U. Feasibility study of the $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ catalytic system for the oxidative coupling of methane in a fluidized-bed reactor // *Catalysis Science and Technology*. — 2015. — V. 5, № 2. — P. 942–952.

103. Kim M., Arndt S., Yildiz M., Schomäcker R., Görke O., Repke J.U., Wozny G., Godini H.R. Reaction engineering of oxidative coupling of methane:

experimental observations and analysis of the impacts of operating parameters // *Chemical Engineering Research and Design*. — 2021. — V. 172. — P. 84–98.

104. Ortiz A.P., Penteado A., Karsten T., Esche E., Grigull V., Schomäcker R., Repke J.U. Autothermal oxidative coupling of methane: steady-state multiplicity over Mn-Na₂WO₄/SiO₂ at mini-plant scale // *Chemie-Ingenieur-Technik*. — 2022. — V. 94, № 5. — P. 791–795.

105. Godini H.R., Jašo S., Wozny G., Fleischer V., Schomäcker R., Görke O. Thermal reaction analysis of oxidative coupling of methane // *Chemie-Ingenieur-Technik*. — 2014. — V. 86, № 11. — P. 1906–1915.

106. Sadjadi S., Simon U., Godini H.R., Görke O., Schomäcker R., Wozny G. Reactor material and gas dilution effects on the performance of miniplant-scale fluidized-bed reactors for oxidative coupling of methane // *Chemical Engineering Journal*. — 2015. — V. 281. — P. 678–687.

107. Тюняев А.А., Нипан Г.Д., Кольцова Т.Н., Локтев А.С., Кецко В.А., Дедов А.Г., Моисеев И.И. Полиморфные ОДМ-катализаторы Mn/W/Na(K,Rb,Cs)/SiO₂ // *Журнал неорганической химии*. — 2009. — Т. 54, № 5. — С. 723–726.

108. Дедов А.Г., Махлин В.А., Подлесная М.В., Зыскин А.Г., Локтев А.С., Тюняев А.А., Нипан Г.Д., Кольцова Т.Н., Кецко В.А., Карташева М.Н., Моисеев И.И. Кинетика, математическое моделирование и оптимизация процесса окислительной конденсации метана на катализаторе LiMnW/SiO₂ // *Теоретические основы химической технологии*. — 2010. — Т. 44, № 1. — С. 3–13.

109. Dedov A.G., Loktev A.S., Tyunyaev A.A., Moiseev I.I., Nipan G.D., Ketsko V.A., Parkhomenko K.V. Oxidative coupling of methane: influence of the phase composition of silica-based catalysts // *Applied Catalysis A: General*. — 2011. — V. 406, № 1–2. — P. 1–12.

110. Нипан Г.Д., Локтев А.С., Пархоменко К.В., Голиков С.Д., Герашенко М.В., Дедов А.Г., Моисеев И.И. Особенности фазовых превращений в композитах Li/W/Mn/SiO₂ при воздействии метан-кислородной и водород-

воздушной смесей // Журнал неорганической химии. — 2013. — Т. 58, № 8. — С. 999–1004.

111. Нипан Г.Д., Локтев А.С., Пархоменко К.В., Голиков С.Д., Дедов А.Г., Моисеев И.И. Неожиданное взаимодействие компонентов катализатора окислительной конденсации метана // Доклады академии наук. — 2013. — Т. 448, № 5. — С. 551–554.

112. Нипан Г.Д., Артух В.А., Юсупов В.С., Локтев А.С., Спесивцев Н.А., Дедов А.Г., Моисеев И.И. Влияние давления на формирование активных компонентов катализатора окислительной конденсации метана // Доклады академии наук. — 2014. — Т. 455, № 6. — С. 661–664.

113. Нипан Г.Д., Артух В.А., Юсупов В.С., Локтев А.С., Спесивцев Н.А., Дедов А.Г., Моисеев И.И. Влияние давления на фазовый состав и активность композитов $\text{Li}(\text{Na})/\text{W}/\text{Mn}/\text{SiO}_2$ – катализаторов окислительной конденсации метана // Неорганические материалы. — 2014. — Т. 50, № 9. — С. 988–992.

114. Нипан Г.Д. Фазовые состояния композитов $\text{Na}/\text{W}/\text{Mn}/\text{SiO}_2$ при температурах каталитической окислительной конденсации метана // Неорганические материалы. — 2014. — Т. 50, № 10. — С. 1096–1101.

115. Нипан Г.Д. Фазовый состав катализаторов $\text{Li}/\text{W}/\text{Mn}/\text{SiO}_2$ при каталитической конденсации метана // Неорганические материалы. — 2015. — Т. 51, № 4. — С. 442–448.

116. Дедов А.Г., Локтев А.С., Нипан Г.Д., Дорохов С.Н., Голиков С.Д., Спесивцев Н.А., Моисеев И.И. Окислительная конденсация метана в этилен: влияние способа приготовления на фазовый состав и каталитические свойства композитных материалов $\text{Li}-\text{W}-\text{Mn}-\text{O}-\text{SiO}_2$ // Нефтехимия. — 2015. — Т. 55, № 2. — С. 171–176.

117. Nipan G.D., Buzanov G.A., Zhizhin K.Y. Kuznetsov N.T. Phase states of $\text{Li}(\text{Na},\text{K},\text{Rb},\text{Cs})/\text{W}/\text{Mn}/\text{SiO}_2$ composite catalysts for oxidative coupling of methane // Russian journal of inorganic chemistry. — 2016. — Т. 61, № 14. — С. 1689–1707.

118. Нипан Г.Д. Фазовые превращения с участием расплавов в композитах-катализаторах $\text{Li}(\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs})/\text{W}/\text{Mn}/\text{SiO}_2$ // Неорганические материалы. — 2017. — Т. 53, № 6. — С. 563–569.

119. Нипан Г.Д. Специфика фазовых превращений в композите-катализаторе $\text{K}/\text{W}/\text{Mn}/\text{SiO}_2$ // Неорганические материалы. — 2018. — Т. 54, № 1. — С. 104–109.

120. Нипан Г.Д. Фазовые равновесия в системе $\text{Li}-\text{W}-\text{Mn}-\text{O}$ // Неорганические материалы. — 2018. — Т. 54, № 9. — С. 943–948.

121. Нипан Г.Д., Локтев А.С., Дедов А.Г., Моисеев И.И. Изовалентные замещения в композите-катализаторе $\text{Na}/\text{W}/\text{Mn}/\text{SiO}_2$ // Неорганические материалы. — 2019. — Т. 64, № 9. — С. 933–937.

122. Polyakova I.G. The main silica phases and some of their properties // Glass: selected properties and crystallization / Ed. by J.W.P. Schmelzer. — Berlin–Boston: De Gruyter, 2014. — P. 197–268. — 610 p.

123. Hou S., Cao Y., Xiong W., Liu H., Kou Y. Site requirements for the oxidative coupling of methane on SiO_2 -supported Mn catalysts // Industrial and Engineering Chemistry Research. — 2006. — V. 45, № 21. — P. 7077–7083.

124. Hou S., Cao Y., Xiong W., Liu H., Kou Y. In situ study on sodium salt-modified Mn SiO_2 catalysts for the oxidative coupling of methane // Chinese Journal of Catalysis. — 2006. — V. 27, № 7. — P. 553–555.

125. Mahmoodi S., Ehsani M.R., Ghoreisi S.M. Effect of promoter in the oxidative coupling of methane over synthesized Mn/SiO_2 nanocatalysts via incipient wetness impregnation // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. — 2010. — V. 16, № 6. — P. 923–928.

126. Palermo A., Varquez J.P.H., Lambert R.M. New efficient catalysts for the oxidative coupling of methane // Catalysis Letters. — 2000. — V. 68, № 3–4. — P. 191–196.

127. Ji S., Xiao T., Li S., Chou L., Zhang B., Xu C., Hou R., York A.P.E., Green M.L.H. Surface WO_4 tetrahedron: the essence of the oxidative coupling of

methane over M-W-Mn/SiO₂ catalysts // *Journal of Catalysis*. — 2003. — V. 220, № 1. — P. 47–56.

128. Kiani D., Sourav S., Baltrusaitis J., Wachs I.E. Oxidative coupling of methane (OCM) by SiO₂-supported tungsten oxide catalysts promoted with Mn and Na // *ACS Catalysis*. — 2019. — V. 9, № 7. — P. 5912–5928.

129. Kiani D., Sourav S., Taifan W., Wachs I.E., Baltrusaitis J., Calatayud M., Tielens F. Existence and properties of isolated catalytic sites on the surface of β -cristobalite-supported, doped tungsten oxide catalysts (WO_x/ β -SiO₂, Na-WO_x/ β -SiO₂, Mn-WO_x/ β -SiO₂) for oxidative coupling of methane (OCM): a combined periodic DFT and experimental study // *ACS Catalysis*. — 2020. — V. 10, № 8. — P. 4580–4592.

130. Kiani D., Sourav S., Wachs I.E., Baltrusaitis J. Synthesis and molecular structure of model silica-supported tungsten oxide catalysts for oxidative coupling of methane (OCM) // *Catalysis Science and Technology*. — 2020. — V. 10, № 10. — P. 3334–3345.

131. Sourav S., Wang Y., Kiani D., Baltrusaitis J., Fushimi R.R., Wachs I.E. Resolving the types and origin of active oxygen species present in supported Mn-Na₂WO₄/SiO₂ catalysts for oxidative coupling of methane // *ACS Catalysis*. — 2021. — V. 11, № 16. — P. 10288–10293.

132. Kiani D., Sourav S., Baltrusaitis J., Wachs I.E. Elucidating the effects of Mn promotion on SiO₂-supported Na-promoted tungsten oxide catalysts for oxidative coupling of methane (OCM) // *ACS Catalysis*. — 2021. — V. 11, № 16. — P. 10131–10137.

133. Sourav S., Wang Y., Kiani D., Baltrusaitis J., Fushimi R.R., Wachs I.E. New mechanistic and reaction pathway insights for oxidative coupling of methane (OCM) over supported Na₂WO₄/SiO₂ catalysts // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2021. — V. 60, № 39. — P. 21502–21511.

134. Kiani D., Sourav S., Wachs I.E., Baltrusaitis J. A combined computational and experimental study of methane activation during oxidative coupling of methane (OCM) by surface metal oxide catalysts // *Chemical Science*. — 2021. — V. 12, № 42. — P. 14143–14158.

135. Wang Y., Sourav S., Malizia J.P., Thompson B., Wang B., Kunz M.R., Nikolla E., Fushimi R. Deciphering the mechanistic role of individual oxide phases and their combinations in supported Mn-Na₂WO₄ catalysts for oxidative coupling of methane // *ACS Catalysis*. — 2022. — V. 12, № 19. — P. 11886–11898.

136. Zhu M., Li B., Jehng J.M., Sharma L., Taborda J., Zhang L., Stach E., Wachs I.E., Wu Z., Baltrusaitis J. Molecular structure and sour gas surface chemistry of supported K₂O/WO₃/Al₂O₃ catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. — 2018. — V. 232. — P. 146–154.

137. Li D., Yoshida S., Siritanaratkul B., Garcia-Esparza A.T., Sokaras D., Ogasawara H., Takanabe K. Transient potassium peroxide species in highly selective oxidative coupling of methane over an unmolten K₂WO₄/SiO₂ catalyst revealed by in situ characterization // *ACS Catalysis*. — 2021. — V. 11, № 22. — P. 14237–14248.

138. Zanina A., Kondratenko V.A., Lund H., Li J., Chen J., Li Y., Jiang G., Kondratenko E.V. The role of adsorbed and lattice oxygen species in product formation in the oxidative coupling of methane over M₂WO₄/SiO₂ (M = Na, K, Rb, Cs) // *ACS Catalysis*. — 2022. — V. 12, № 24. — P. 15361–15372.

139. Aydin Z., Zanina A., Kondratenko V.A., Rabeah J., Lund H., Bartling S., Linke D., Kondratenko E.V., Li J., Chen J., Li Y., Jiang G. Effects of N₂O and water on activity and selectivity in the oxidative coupling of methane over Mn–Na₂WO₄/SiO₂: role of oxygen species // *ACS Catalysis*. — 2022. — V. 12, № 2. — P. 1298–1309.

140. Sun W., Zhao G., Gao Y., Si J., Liu Y., Lu Y. An oxygen carrier catalyst toward efficient chemical looping-oxidative coupling of methane // *Applied Catalysis B: Environmental*. — 2022. — V. 304. — P. 120948.

141. Sun W., Gao Y., Zhao G., Si J., Liu Y., Lu Y. Mn₂O₃-Na₂WO₄ doping of Ce_xZr_{1-x}O₂ enables increased activity and selectivity for low temperature oxidative coupling of methane // *Journal of Catalysis*. — 2021. — V. 400. — P. 372–386.

142. Ломоносов В.И., Усманов Т.Р., Синев М.Ю., Антонюк С.Н. Эффекты сопряжения при окислении этана в условиях реакции окислительной конденсации метана // *Вестник МИТХТ*. — 2014. — Т. 9, № 6. — С. 55–61.

143. Sollier B.M., Gómez L.E., Boix A.V., Miró E.E. Oxidative coupling of methane on Sr/La₂O₃ catalysts: improving the catalytic performance using cordierite monoliths and ceramic foams as structured substrates // *Applied Catalysis A: General*. — 2017. — V. 532. — P. 65–76.

144. Shaw R.V., Brill T.B., Clifford A.A., Eckert C.A., Franck E.U. Supercritical water. A medium for chemistry // *Chemical and Engineering News*. — 1991. — V. 69, № 51. — P. 26–39.

145. Savage P.E. Organic chemical reactions in supercritical water // *Chemical Reviews*. — 1999. — V. 99, № 2. — P. 603–621.

146. Cabanas A., Darr J.A., Lester E., Poliakoff M. Continuous hydrothermal synthesis of inorganic materials in a near-critical water flow reactor; the one-step synthesis of nano-particulate Ce_{1-x}Zr_xO₂ (x = 0–1) solid solutions // *Journal of Materials Chemistry*. — 2001. — V. 11, № 2. — P. 561–568.

147. Галкин А.А., Лунин В.В. Вода в суб- и сверхкритическом состояниях – универсальная среда для осуществления химических реакций // *Успехи химии*. — 2005. — Т. 74, № 1. — С. 24–40.

148. Горбатый Ю.Е., Бондаренко Г.В. Сверхкритическое состояние воды // *Сверхкритические флюиды: теория и практика*. — 2007. — Т. 2, № 2. — С. 5–19.

149. Арутюнов В.С., Синев М.Ю., Залепугин Д.Ю. Окислительная конверсия низших алканов в сверхкритических условиях: первые результаты, проблемы, перспективы // *Сверхкритические флюиды: теория и практика*. — 2007. — Т. 2, № 4. — С. 5–29.

150. Федяева О.Н., Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Псаров С.А., Сокол М.Я. Состав продуктов динамической конверсии бурого угля в воде при сверхкритических параметрах // *Химия твердого топлива*. — 2007. — Т. 41, № 6. — С. 3–11.

151. Panasyuk G.P., Danchevskaya M.N., Belan V.N., Voroshilov I.L., Ivakin Y.D. Phenomenology of corundum crystal formation in supercritical water fluid // *Journal of Physics Condensed Matter*. — 2004. — V. 16, № 14. — P. 1215–1221.

152. Kholodkova A.A., Danchevskaya M.N., Ivakin Y.D., Muravieva G.P. Crystalline barium titanate synthesized in sub- and supercritical water // *The Journal of Supercritical Fluids*. — 2016. — V. 117. — P. 194–202.

153. Danchevskaya M.N., Ivakin Y.D., Torbin S.N., Muravieva G.P. The role of water fluid in the formation of fine-crystalline oxide structure // *The Journal of Supercritical Fluids*. — 2007. — V. 42, № 3. — P. 419–424.

154. Синев М.Ю., Гордиенко Ю.А., Пономарева Е.А., Ивакин Ю.Д. Некоторые методические аспекты исследования химических процессов в среде водных флюидов // *Сверхкритические флюиды: теория и практика*. — 2019. — Т. 14, № 2. — С. 116–134.

155. Jiang Z.C., Yu C.J., Fang X.P., Li S.B., Wang H.L. Oxide/support interaction and surface reconstruction in the $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ system // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1993. — V. 97, № 49. — P. 12870–12875.

156. Palermo A., Vazquez J.P.H., Lee A.F., Tikhov M.S., Lambert R.M. Critical influence of the amorphous silica-to-cristobalite phase transition on the performance of $\text{Mn}/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ catalysts for the oxidative coupling of methane // *Journal of Catalysis*. — 1998. — V. 177, № 2. — P. 259–266.

157. Gordienko Y., Usmanov T., Bychkov V., Lomonosov V., Fattakhova Z., Tulenin Y., Shashkin D., Sinev M. Oxygen availability and catalytic performance of $\text{NaWMn}/\text{SiO}_2$ mixed oxide and its components in oxidative coupling of methane // *Catalysis Today*. — 2016. — V. 278, № 1. — P. 127–134.

158. Solymosi F., Cserényi J., Szöke A., Bansági T., Oszkó A. Aromatization of methane over supported and unsupported Mo-based catalysts // *Journal of Catalysis*. — 1997. — V. 165, № 2. — P. 150–161.

159. Zeng J.L., Xiong Z.T., Zhang H.B., Lin G.D., Tsai K.R. Nonoxidative dehydrogenation and aromatization of methane over $\text{W}/\text{HZSM-5}$ -based catalysts // *Catalysis Letters*. — 1998. — V. 53, № 1–2. — P. 119–124.

160. Пат. 2224734 РФ. Способ получения этилена / Галанов С.И., Курина Л.Н., Смирнов М.Ю., Сидорова О.И., Безруков Е.В., Новиков С.С.; заявл. 08.08.2001; опубл. 27.02.2004.

161. Parker B.R., Jenkins J.F., Stair P.C. The adsorption of methyl radicals on oxygen-modified Mo(100) studied by HREELS // *Surface Science*. — 1997. — V. 372, № 1–3. — P. 185–192.

162. Кислюк М.У., Третьяков И.И., Савкин В.И., Синев М.Ю. Каталитическое разложение азометана и реакции адсорбированных метильных радикалов на поверхности молибдена // *Кинетика и катализ*. — 2000. — Т. 41, № 1. — С. 61–70.

163. Ломоносов В.И., Гордиенко Ю.А., Синев М.Ю., Рогов В.А., Садыков В.А. Термохимия решеточного кислорода W,Mn-содержащих оксидных катализаторов окислительной конденсации метана // *Журнал физической химии*. — 2018. — Т. 92, № 3. — С. 386–394.

164. Li S.B. Oxidative coupling of methane over W-Mn/SiO₂ catalyst // *Chinese Journal of Chemistry*. — 2001. — V. 19, № 1. — P. 16–21.

165. Fleischer V., Steuer R., Parishan S., Schomäcker R. Investigation of the surface reaction network of the oxidative coupling of methane over Na₂WO₄/Mn/SiO₂ catalyst by temperature programmed and dynamic experiments // *Journal of Catalysis*. — 2016. — V. 341. — P. 91–103.

166. Shahri S.M.K., Alavi S.M. Kinetic studies of the oxidative coupling of methane over the Mn/Na₂WO₄/SiO₂ catalyst // *Journal of Natural Gas Chemistry*. — 2009. — V. 18, № 1. — P. 25–34.

167. Jiang Z., Gong H., Li S. Methane activation over Mn₂O₃-Na₂WO₄/SiO₂ catalyst and oxygen spillover // *Studies in Surface Science and Catalysis*. — 1997. — V. 112. — P. 481–490.

168. Гордиенко Ю.А., Ломоносов В.И., Пономарева Е.А., Синев М.Ю., Бухтияров А.В., Винокуров З.С. Химические и фазовые превращения в W-Mn-содержащих катализаторах окислительной конденсации метана // *Журнал физической химии*. — 2019. — Т. 93, № 3. — С. 347–357.

169. Sinev M., Ponomareva E., Sinev I., Lomonosov V., Gordienko Y., Fattakhova Z., Shashkin D. Oxygen pathways in oxidative coupling of methane and

related processes. Case study: NaWMn/SiO₂ catalyst // *Catalysis Today*. — 2019. — V. 333. — P. 36–46.

170. Biesinger M.C., Payne B.P., Grosvenor A.P., Lau L.W.M., Gerson A.R., Smart R.S.C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni // *Applied Surface Science*. — 2011. — V. 257, № 7. — P. 2717–2730.

171. URL: <https://srdata.nist.gov/xps/> (дата обращения 10.05.2023).

172. Oku M. X-ray photoelectron spectra of KMnO₄ and K₂MnO₄ fractured in situ // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. — 1995. — V. 74, № 2. — P. 135–148.

173. Bhosale N.Y., Mali S.S., Hong C.K., Kadam A.V. Hydrothermal synthesis of WO₃ nanoflowers on etched ITO and their electrochromic properties // *Electrochimica Acta*. — 2017. — V. 246. — P. 1112–1120.

174. Bussolotti F., Lozzi L., Passacantando M., La Rosa S., Santucci S., Ottaviano L. Surface electronic properties of polycrystalline WO₃ thin films: a study by core level and valence band photoemission // *Surface Science*. — 2003. — V. 538, № 1–2. — P. 113–123.

175. Simon Y., Baronnet F., Marquaire P.M., Kinetic modeling of the oxidative coupling of methane // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. — 2007. — V. 46, № 7. — P. 1914–1922.

176. Kou Y., Zhang B., Niu J.Z., Li S.B., Wang H.L., Tanaka T., Yoshida S. Amorphous features of working catalysts: XAFS and XPS characterization of Mn/Na₂WO₄/SiO₂ as used in the oxidative coupling of methane // *Journal of Catalysis*. — 1998. — V. 173, № 2. — P. 399–408.

177. Pak S., Lunsford J.H. Thermal effects during the oxidative coupling of methane over Mn/Na₂WO₄/SiO₂ and Mn/Na₂WO₄/MgO catalysts // *Applied Catalysis A: General*. — 1998. — V. 168, № 1. — P. 131–137.

178. Elkins T.W., Hagelin-Weaver H.E. Characterization of Mn-Na₂WO₄/SiO₂ and Mn-Na₂WO₄/MgO catalysts for the oxidative coupling of methane // *Applied Catalysis A: General*. — 2015. — V. 497. — P. 96–106.

179. Ji S.F., Xiao T.C., Li S.B., Xu C.Z., Hou R.L., Coleman K.S., Green M.L.H. The relationship between the structure and the performance of Na-W-Mn/SiO₂ catalysts for the oxidative coupling of methane // *Applied Catalysis A: General*. — 2002. — V. 225, № 1–2. — P. 271–284.

180. Wang J.X., Chou L.J., Zhang B., Song H.L., Zhao J., Yang J., Li S.B. Comparative study on oxidation of methane to ethane and ethylene over Na₂WO₄-Mn/SiO₂ catalysts prepared by different methods // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. — 2006. — V. 245, № 1–2. — P. 272–277.

181. Elkins T.W., Hagelin-Weaver H.E. Characterization of Mn-Na₂WO₄/SiO₂ and Mn-Na₂WO₄/MgO catalysts for the oxidative coupling of methane // *Applied Catalysis A: General*. — 2015. — V. 497. — P. 96–106.

182. Wang D., Rosynek M.P., Lunsford J.H. Oxidative coupling of methane over oxide-supported sodium-manganese catalysts // *Journal of Catalysis*. — 1995. — V. 155, № 2. — P. 390–402.

183. CRC Handbook Chemistry and Physics. 85-th Edition / Ed. by D.R. Lide. — Boca Raton: CRC Press, 2004. — 2712 p.

184. Wu J., Li, S. The role of distorted WO₄ in the oxidative coupling of methane on supported tungsten oxide catalysts // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1995. — V. 99, № 13. — P. 4566–4568.

185. Simon U., Gorke O., Berthold A., Arndt S., Schomacker R., Schubert H. Fluidized bed processing of sodium tungsten manganese catalysts for the oxidative coupling of methane // *Chemical Engineering Journal*. — 2011. — V. 168, № 3. — P. 1352–1359.

186. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. — Москва: Наука, 1965. — 550 с.

187. Синев М.Ю., Ивакин Ю.Д., Шашкин Д.П., Фаттахова З.Т., Пономарева Е.А., Гордиенко Ю.А., Бычков В.Ю. Формирование фазового состава кристаллического оксида кремния при обработке аморфных предшественников в сверх- и субкритических водных средах // *Сверхкритические флюиды: теория и практика*. — 2019. — Т. 14, № 3. — С. 45–55.

188. Данчевская М.Н., Панасюк Г.П., Лазарев В.Б. Технология мелкокристаллических материалов // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. — 1991. — Т. 36, № 6. — С. 706–711.

189. Lazarev V.B., Panasyuk G.P., Voroshilov I.L., Boudova G.P., Danchevskaya M.N., Torbin S.N., Ivakin Y.D. New ecologically pure technologies of fine-crystalline materials // Industrial and Engineering Chemistry Research. — 1996. — V. 35, № 10. — P. 3721–3725.

190. Danchevskaya M.N., Torbin S.N., Muravieva G.P., Ovchinnikova O.F., Ivakin Y.D. Synthesis and investigation of crystalline modifications of silicon dioxide // Reactivity of Solids. — 1988. — V. 5, № 4. — P. 293–303.

191. URL: <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (дата обращения 10.05.2023).

192. Лагунова Е.А., Ивакин Ю.Д., Синев М.Ю., Шашкин Д.П., Фаттахова З.Т., Гордиенко Ю.А. Структурирование и фазообразование в силикагеле под действием водных флюидов различной плотности // Сверхкритические флюиды: теория и практика. — 2019. — Т. 14, № 4. — С. 49–62.