

*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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН)

Научный руководитель: **Синев Михаил Юрьевич**  
доктор химических наук  
Федеральный исследовательский центр химической физики  
им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук  
ведущий научный сотрудник

Официальные оппоненты: **Богдан Виктор Игнатьевич**  
доктор химических наук  
Институт органической химии  
им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук  
заведующий лабораторией

**Решетников Сергей Иванович**  
доктор химических наук  
Федеральный исследовательский центр Институт катализа  
им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук  
ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: Национальный исследовательский Томский государственный университет

Защита состоится 18 октября 2023 года в 11 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.1.243.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук по адресу: г. Москва, ул. Косыгина, д. 4, корп. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук.

Автореферат разослан 18 августа 2023 года.

Автореферат размещен на сайте Высшей аттестационной комиссии Министерства науки и высшего образования Российской Федерации 21 июня 2023 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета 24.1.243.02  
кандидат физико-математических наук

С.Ю. Сарвадий

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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 окислительных превращений не нефтяного сырья, а, например, 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  $MW\text{Mn}/\text{SiO}_2$  (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 (ОВ) 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  $MW\text{Mn}/\text{SiO}_2$  с протеканием ОВ превращений и кинетическими особенностями процессов окисления легких алканов (ЛА). На основе полученных данных разработан подход к оптимизации каталитических свойств путем обработки предшественников катализаторов  $\text{Na}W\text{Mn}/\text{SiO}_2$  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/SiO<sub>2</sub> 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/SiO<sub>2</sub>;

3. оценить возможности обработки в около- и сверхкритических водных флюидах предшественников каталитической системы NaWMn/SiO<sub>2</sub> 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/SiO<sub>2</sub> (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 ОВ превращения в катализаторах MWMn/SiO<sub>2</sub> 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  $\text{NaWMn/SiO}_2$  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.

**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.

**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" (Плёт, 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.

**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-О<sub>2</sub>, 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-О<sub>2</sub> и ДСК *in situ*, а также автоклавы и их оснастка для обработки катализаторов и их предшественников в среде ВФ.

**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.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Глава 1** содержит литературный обзор, посвященный описанию процессов каталитического окисления ЛА, основных закономерностей протекания процесса ОКМ в присутствии W, Mn-содержащих оксидных систем, нанесенных на SiO<sub>2</sub>. Кроме того, представлен обзор работ по механизму и кинетике активации и превращения кислорода в исследуемых процессах. Отдельное внимание уделено имеющимся данным по синтезу и модифицированию катализаторов и носителей в среде ВФ. На основании анализа литературы сформулированы цели и задачи диссертационной работы.

В **главе 2** приведены используемые в работе материалы и реактивы, описаны методы исследования каталитических и термохимических свойств, определения структуры и морфологии исследуемых систем, обработки предшественников катализаторов и носителей в среде ВФ.

В **главе 3** установлена связь каталитических свойств смешанной оксидной системы NaWMn/SiO<sub>2</sub> 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.

Образцы одинакового состава, полученные методом пропитки по влагоемкости (ПВ) и методом золь-гель синтеза (ЗГ), имеют близкий фазовый состав: не содержащие Na образцы аморфны, в присутствии Na наблюдается образование  $\alpha$ -кristобалита в качестве основной фазы. В существенно меньших количествах (в соответствии с их содержанием в образцах) обнаруживаются фазы  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

Данные о каталитических свойствах образцов различного состава представлены на рисунке 1. Образцы, содержащие все три компонента (Na, W, Mn), демонстрируют высокую селективность (выше 70%) по  $\text{C}_2$ -углеводородам при конверсии метана выше 15%. При одинаковом химическом составе катализатор, полученный методом ПВ, более активен по сравнению с катализатором, полученным методом ЗГ. Одно- и двухкомпонентные системы имеют значительно более низкие показатели. Образцы без Na менее селективны, а отсутствие ОВ катионов (W и особенно Mn) делает образцы менее активными по сравнению с содержащими эти катионы. Другими словами, присутствие всех трех

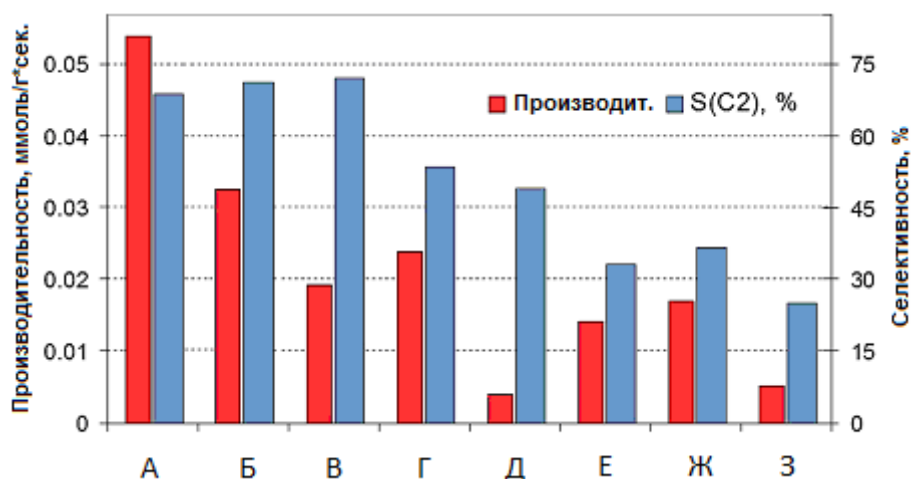


Рисунок 1. Производительность и селективность в процессе ОКМ образцов различного состава и образцов  $\text{NaWMn/SiO}_2$ , полученных методами ПВ и ЗГ: А –  $\text{NaWMn/SiO}_2$ -ПВ; Б –  $\text{NaWMn/SiO}_2$ -ЗГ; В –  $\text{NaW/SiO}_2$ ; Г –  $\text{NaMn/SiO}_2$ ; Д –  $\text{Na/SiO}_2$ ; Е –  $\text{WMn/SiO}_2$ ; Ж –  $\text{Mn/SiO}_2$ ; З –  $\text{W/SiO}_2$

компонентов в системе имеет решающее значение для формирования системы с оптимальными каталитическими свойствами.

Эксперименты ТГА/МС показывают, что оптимальный катализатор  $\text{NaWMn/SiO}_2$ , полученный методом ПВ, может быть восстановлен в потоках водорода и метана и после реокислен в потоке  $\text{O}_2$ -содержащего газа в условиях линейного нагрева. При этом водород является более активным восстановителем для этой системы по сравнению с метаном.

Измеренная потеря массы в потоке  $\text{H}_2$  составляет 345 мкмоль  $\text{O}_2/\text{г}$ , что близко к эквиваленту перехода катионов W и Mn в состояния  $\text{W}^0$  и  $\text{Mn}^{2+}$  в предположении, что весь вольфрам изначально находился в форме  $\text{W}^{6+}$ , а средняя степень окисления марганца была между  $\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$ . Форма ТГ кривой в потоке метана имеет двухступенчатый характер. Потеря массы, измеренная на первом этапе, соответствует 105 мкмоль  $\text{O}_2/\text{г}$ , то есть около одной трети от общего количества, удаленного водородом.

Прирост массы за счет кислорода, потребленного на стадии реокисления, практически совпадает с потерей массы, наблюдаемой в случае обработки в потоке  $\text{H}_2$ . Таким образом, можно сделать вывод, что глубокое восстановление образца является обратимым с точки зрения количества кислорода, который может быть удален и восполнен в ОВ цикле. В потоке метана такой баланс по кислороду нарушается из-за коксообразования.

Общие черты реокисления образцов аналогичны, что указывает на одинаковое состояние твердого тела после обработки в потоке водорода и метана. При этом полученные данные показывают, что скорость реокисления при типичных температурах ОКМ намного выше скорости восстановления метаном, поэтому при работе катализатора в стационарных условиях значительной потери кислорода системой не происходит, и ее объемная структура не должна разрушаться в ходе ОВ цикла.

Многостадийный характер ОВ процесса на катализаторе  $\text{NaWMn/SiO}_2$ , предполагает наличие неоднородных свойств у прочно связанного кислорода,

который часто отождествляют с "решеточным" и который может быть удален при восстановлении.

При ТПД- $O_2$  предварительно окисленного образца  $NaWMn/SiO_2$ -ПВ в потоке  $He$  не наблюдается выделения кислорода при температурах ниже  $600^\circ C$ . 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 при температуре около  $640^\circ C$  (см. рисунок 2). Во время нагрева и выдержки при  $800^\circ C$  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.

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

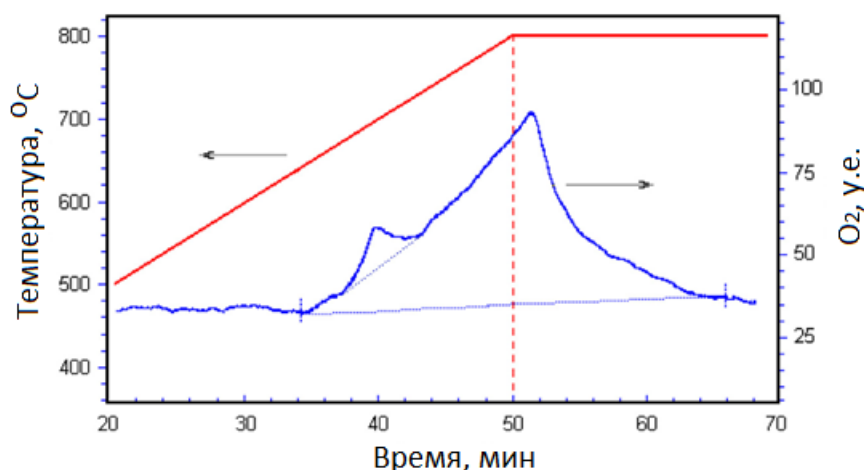


Рисунок 2. ТПД- $O_2$  из предварительно окисленного образца  $NaWMn/SiO_2$ -ПВ: красная линия – кривая нагрева; синяя – кривая выделения кислорода

Форма кривой ТПД-О<sub>2</sub> может быть представлена как суперпозиция "плавного" выделения кислорода, которое начинается около 640°C, и "горба", который всегда наблюдается на кривой. Важно отметить, что одна из фаз, присутствующих в образце, а именно вольфрамат натрия, плавится при 698°C. Данная температура близка к положению максимума "горба" на кривой ТПД-О<sub>2</sub>. Последнее заставляет предположить, что этим фазовым переходом стимулируется более интенсивное выделение кислорода в одном из компонентов, присутствующих в системе.

Эксперименты ТПД-О<sub>2</sub> того же типа с другими системами (см. рисунок 3) показали, что:

- количество кислорода, десорбирующегося 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 элемента) менее выражено и практически необратимо в повторных циклах, а в некоторых случаях пренебрежимо мало.

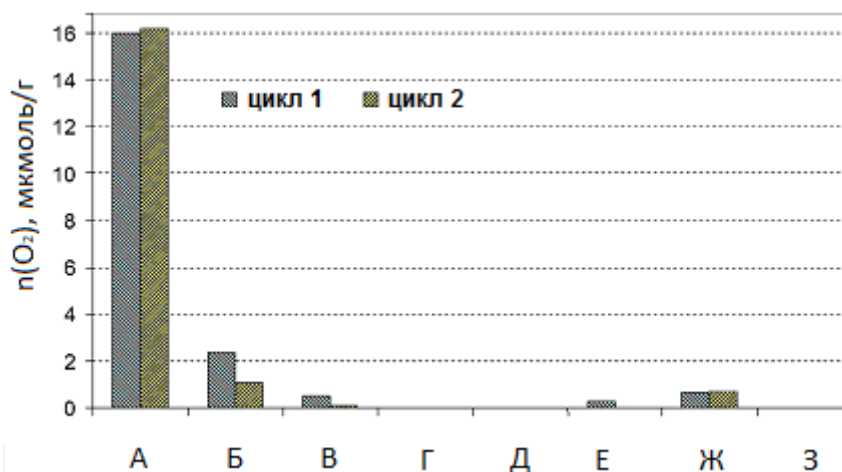


Рисунок 3. Количество кислорода, выделившегося из образцов различного состава и образцов NaWMn/SiO<sub>2</sub>, полученных методами ПВ и ЗГ, в режиме ТПД-О<sub>2</sub> в двух первых циклах окисления-десорбции: А – NaWMn/SiO<sub>2</sub>-ПВ; Б – NaWMn/SiO<sub>2</sub>-ЗГ; В – NaW/SiO<sub>2</sub>; Г – NaMn/SiO<sub>2</sub>; Д – Na/SiO<sub>2</sub>; Е – WMn/SiO<sub>2</sub>; Ж – Mn/SiO<sub>2</sub>; З – W/SiO<sub>2</sub>

Таким образом, наблюдается сильная корреляция поведения исследуемых образцов при ТПД- $O_2$  с их каталитическими свойствами в процессе ОКМ.

Эксперименты по реокислению образца  $NaWMn/SiO_2$ -ПВ, 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.

Количество удаляемого при десорбции кислорода зависит от конечной температуры нагрева (см. таблицу 1). При этом начальная (в первом импульсе) теплота присоединения кислорода не зависит от температуры десорбции (см. таблицу 2). Это позволяет заключить, что при температурах 800–900°C, соответствующих оптимальным каталитическим свойствам системы  $NaWMn/SiO_2$ , происходит десорбция кислорода из позиций, имеющих одно и то же катионное окружение.

Таблица 1. Влияние конечной температуры нагрева на количество кислорода, десорбирующегося в потоке инертного газа

| Температура, °C | $n(O_2)$ , мкмоль/г |
|-----------------|---------------------|
| 800             | 34.5                |
| 850             | 56.3                |
| 900             | 56.4                |

Таблица 2. Влияние температуры реокисления на количество кислорода, поглощаемого в первом импульсе, и тепловой эффект реокисления

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

Экспериментально определенная теплота присоединения "слабосвязанной" формы кислорода, содержащейся в смешанном оксиде  $\text{NaWMn/SiO}_2$ , составляет в среднем  $180 \text{ кДж/моль O}_2$ . Рассчитанная на основании этой величины энергия связи кислорода, десорбирующегося при температурах до  $900^\circ\text{C}$ , с решеткой оксида  $E_{(\text{Me-O})}$  составляет  $337 \text{ кДж/моль}$ . 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 3 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. Определенная величина теплоты присоединения кислорода  $180 \text{ кДж/моль}$  близка к приведенным в таблице 3 величинам для реакций (5) и (6), в которых происходят переходы  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$  соответственно. Как литературные данные, так и данные этой работы указывают на то, что в окисленном состоянии образцы  $\text{NaWMn/SiO}_2$  содержат фазу  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Это делает предпочтительным отнесение измеренной величины к переходу  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ .

Таблица 3. Расчетные величины тепловых эффектов при образовании различных оксидов марганца и вольфрама на 1 моль поглощенного кислорода

| Переход                                     | Q, кДж/(моль $\text{O}_2$ ) | Реакция  |
|---|-----------------------------|--|
| $\text{W}^0 \rightarrow \text{W}^{4+}$      | 588                         | $\text{W} + \text{O}_2 \rightarrow \text{WO}_2$ (1)                            |
| $\text{W}^{4+} \rightarrow \text{W}^{6+}$   | 506                         | $2 \text{WO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{WO}_3$ (2)                     |
| $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ | 465                         | $6 \text{MnO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Mn}_3\text{O}_4$ (3)            |
| $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ | 375                         | $4 \text{MnO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Mn}_2\text{O}_3$ (4)            |
| $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ | 196                         | $4 \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 6 \text{Mn}_2\text{O}_3$ (5) |
| $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ | 171                         | $2 \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{MnO}_2$ (6)          |

В главе 4 выявлены основные закономерности вовлечения кислорода в каталитический процесс и механизм ОВ превращений в активном компоненте катализатора  $\text{NaWMn/SiO}_2$ . Важным результатом здесь является установление роли носителя и оптимального взаимодействия между ним и нанесенными компонентами в ходе ОВ превращений, связанных с переходом  $\text{Mn}^{2+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$  и протекающих с участием расплава на основе вольфрамата натрия.

Данные РФЭС показывают, что качественные отличия для  $\text{NaWMn}$ -образцов на разных носителях заключаются в следующем:

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

2. при прогреве образца  $\text{NaWMn}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в токе аргона не происходит его восстановления (не появляется сателлитная линия, характерная для  $\text{Mn}^{2+}$ ), в отличие от образца  $\text{NaWMn/SiO}_2$ , в котором происходит обратимый переход  $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$ .

Отношения интенсивности линий элементов в фотоэлектронных спектрах дают представление о соотношении их атомных концентраций на поверхности исследуемых образцов. Прогрев образца  $\text{NaWMn/SiO}_2$  в токе аргона приводит к значительному росту относительной интенсивности сигналов нанесенных компонентов в спектре. В наибольшей степени возрастает отношение  $\text{Mn} : \text{Si}$  – в 4.3 раза (по сравнению с 4.0 и 3.2 для отношений  $\text{W} : \text{Si}$  и  $\text{Na} : \text{Si}$  соответственно). В случае системы  $\text{NaWMn}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  предварительная обработка оказывает слабое влияние на интенсивности сигналов нанесенных элементов в фотоэлектронных спектрах.

В целом, можно заключить, что после проведения одного цикла восстановления-реокисления происходит пространственное перераспределение компонентов нанесенных  $\text{NaWMn}$ -оксидов, которое сильнее выражено в случае системы, содержащей в качестве носителя  $\text{SiO}_2$ .

По данным РФА после обработки образцов катализатора в реакционных условиях при почти полной конверсии кислорода интенсивность рефлексов, связанных с фазами  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , уменьшается, и появляются новые



рефлексы, относящиеся к фазе  $\text{MnWO}_4$ . Такие же изменения наблюдаются в образце после десорбции кислорода при  $900^\circ\text{C}$ . Повторное окисление образца полностью восстанавливает исходный фазовый состав. Таким образом, процессы превращения кислорода во время протекания реакции ОКМ аналогичны процессам, протекающим при десорбции и повторном окислении кислородом.

Изменения фазового состава образца  $\text{NaWMn/SiO}_2$ , происходящие при ступенчатом прогреве в потоке воздуха, полученные с использованием методики РФА *in situ* приведены на рисунке 4. При нагреве образца до  $600^\circ\text{C}$  наблюдается заметное снижение интенсивности рефлексов, соответствующих фазе  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ . При температурах выше  $650^\circ\text{C}$  данную фазу зафиксировать не удастся.

Отдельно следует отметить поведение фазы вольфрамата марганца  $\text{MnWO}_4$ . Появление соответствующих ей рефлексов наблюдаются только при достижении  $850^\circ\text{C}$  и обусловлено тем, что парциальное давление кислорода в воздухе в этих

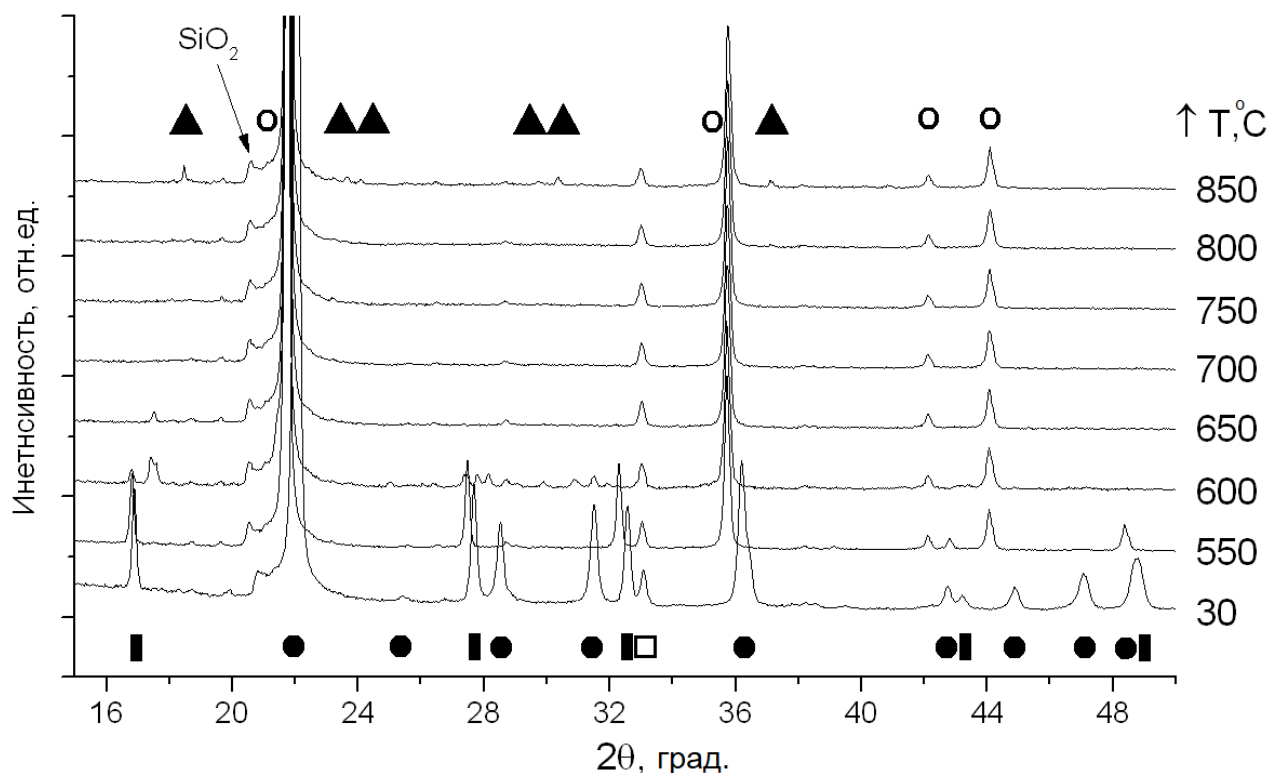


Рисунок 4. Дифрактограммы образца  $\text{NaWMn/SiO}_2$ , полученные при ступенчатом нагреве в потоке воздуха. Обозначение фаз:  $\blacktriangle$  –  $\text{MnWO}_4$ ;  $\square$  –  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ;  $\bullet$  –  $\text{SiO}_2$  (кристобалит  $P4_12_12$ );  $\circ$  –  $\text{SiO}_2$  (кристобалит  $Fd(-)3m$ );  $\blacksquare$  –  $\text{Na}_2\text{WO}_4$

условиях близко к его равновесному давлению в реакции:



При прогреве в инертном газе переход  $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  происходит при более низких температурах. Уже в диапазоне 550–600°C наблюдается заметное снижение интенсивности рефлексов, соответствующих фазам  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Одновременно появляются рефлексы, характерные для  $\text{MnWO}_4$ , и их интенсивность увеличивается с ростом температуры. Т.е. образование вольфрамата марганца и выделение кислорода в инертном газе начинается при взаимодействии  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  в кристаллической форме.

При прогреве образца на основе оксида алюминия как на воздухе, так и в аргоне, начиная с 650°C (и выше), отсутствуют рефлексы, соответствующие фазе вольфрамата натрия, как и в случае образца  $\text{NaWMn/SiO}_2$ , однако образование фазы вольфрамата марганца не удается зафиксировать.

Данные, полученные методом РФА *in situ*, показывают, что системы, нанесенные на оксиды кремния и алюминия, различаются интенсивностью химического взаимодействия  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  как с твердым  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , так и с его расплавом с образованием  $\text{MnWO}_4$ .

Очевидно, что образование фазы  $\text{MnWO}_4$  в цикле окисления-восстановления является необходимым условием для получения активной каталитической системы, поскольку протекание реакции (7) обеспечивает более быстрый переход  $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$ . При этом вольфрамат марганца является восстановленным состоянием активного компонента.

Следует отметить, что по данным РФА в системе  $\text{WMn}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  исходно присутствует фаза  $\text{MnWO}_4$ . Однако по активности и особенно селективности эта система заметно уступает образцу  $\text{NaWMn}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , т.е. сам по себе вольфрамат марганца не обладает каталитической активностью в реакции ОКМ.

Если образец  $\text{WMn}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  дополнительно пропитать карбонатом натрия (в атомном отношении  $\text{Na} : \text{W} = 2$ ), то прогрев до 850°C приводит к исчезновению рефлексов  $\text{MnWO}_4$  и появлению фаз  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ . Как показано выше, прогрев образца  $\text{NaWMn/SiO}_2$  в инертном газе, наоборот, приводит к образованию

вольфрамата марганца из  $Mn_2O_3$  и  $Na_2WO_4$ . Это указывает на неустойчивость фазы  $MnWO_4$  на поверхности  $Al_2O_3$  (в отличие от  $SiO_2$ ) в присутствии ионов  $Na^+$ .

Таким образом, наличие щелочного компонента обеспечивает "замыкание" ОВ цикла катализа, а характер взаимодействия нанесенных компонентов с носителем влияет на параметры равновесия реакции (7) и кинетику процессов окисления-восстановления.

На микрофотографиях участков образцов катализатора  $NaWMn/SiO_2$  (см. рисунок 5) видно, что морфологически носитель представляет собой сросшиеся или контактирующие частицы округлой формы размером 0.5–2 мкм, которые образуют систему сообщающихся макропор. В обоих состояниях (свежеприготовленном и после прогрева в инертном газе) в образце  $NaWMn/SiO_2$

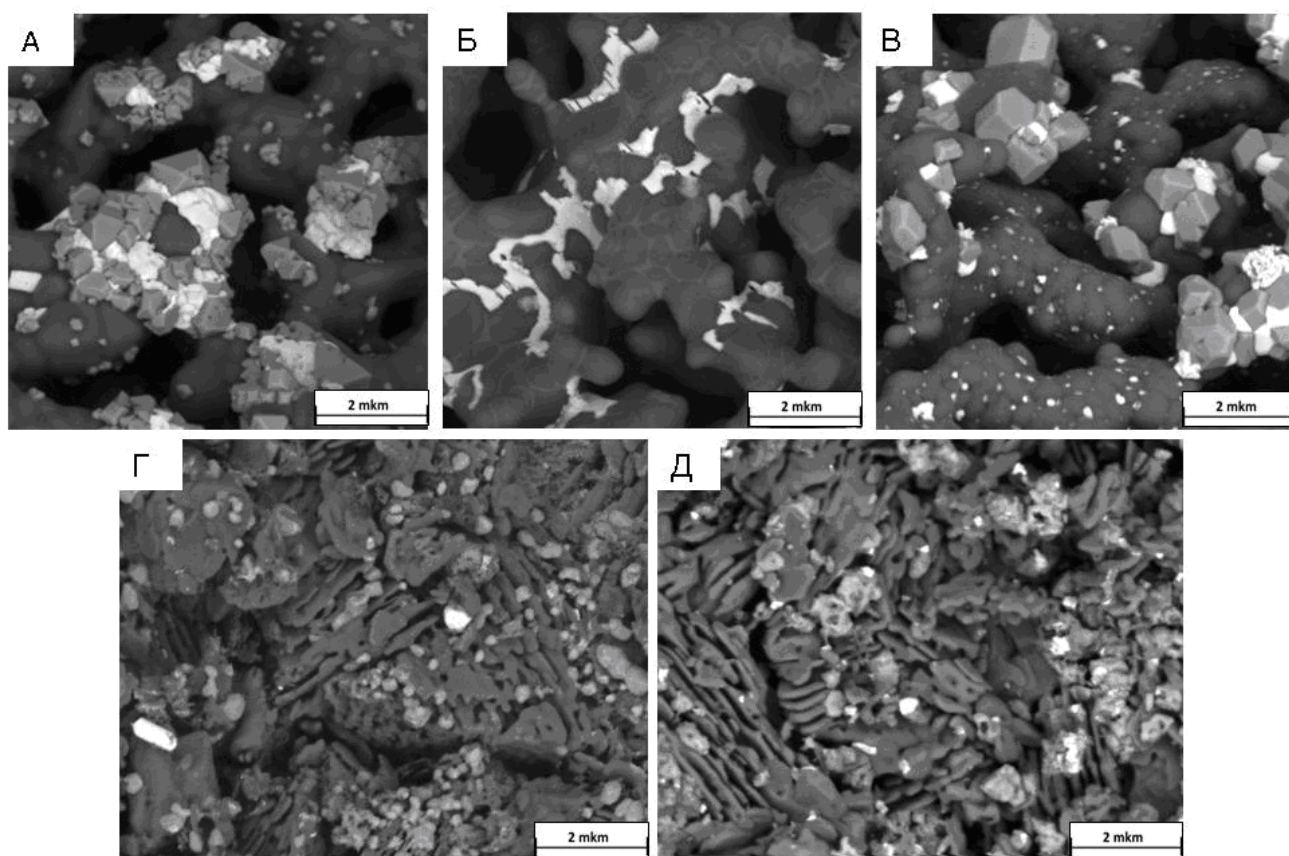


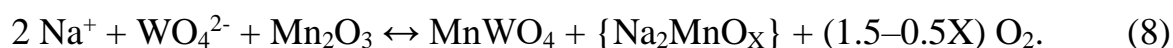
Рисунок 5. Микрофотографии СЭМ: А – свежеприготовленный образец  $NaWMn/SiO_2$ ; Б – образец  $NaWMn/SiO_2$  после термодесорбции кислорода; В – образец  $NaWMn/SiO_2$  после реокисления; Г – свежеприготовленный образец  $NaWMn/\alpha-Al_2O_3$ ; Д – образец  $NaWMn/\alpha-Al_2O_3$  после термодесорбции кислорода

марганец присутствует в виде хорошо окристаллизованных частиц – оксида ( $Mn_2O_3$ ) и вольфрамата соответственно. Сопоставляя данные ЭДС, РФЭС и РФА, можно утверждать, что фаза, которая выглядит более яркой, представляет собой вольфрамат натрия, а вторая (менее яркая) –  $Mn_2O_3$ .

После десорбции кислорода в токе инертного газа (см. рисунок 5Б) как морфология частиц, так и их химический состав меняются: яркие области согласно данным ЭДС и РФА соответствуют фазе  $MnWO_4$ , а менее яркая аморфная фаза, 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 "клеобразным" 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.

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



Химическая формула  $\{Na_2MnO_x\}$  представляет предполагаемый состав "клеобразного" 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 (8) значение  $x = 2$ . Другими словами, марганец в "клеобразном" веществе, как и в вольфрамите  $MnWO_4$ , присутствует предположительно в восстановленном состоянии  $Mn^{2+}$ .

Судя по распределению "клеобразного" вещества по поверхности  $SiO_2$ , при температурах десорбции кислорода оно существует в состоянии расплава, а при низкой температуре – аморфно и сохраняет высокую адгезию к поверхности носителя.

Таким образом, есть все основания полагать, что ОВ цикл полностью протекает в расплаве (вольфрамат натрия является жидким при температурах как основной десорбции кислорода, так и реакции ОКМ), который одновременно содержит  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{W}^{6+}$  в форме  $\text{WO}_4^{2-}$ , а также другие кислородсодержащие анионы.

В отличие от образца  $\text{NaWMn}/\text{SiO}_2$ , спектральный анализ участков поверхности свежеприготовленного  $\text{NaWMn}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (см. рисунок 5Г) не позволяет делать однозначный вывод об элементном составе нанесенных фаз. Учитывая данные РФА и РФЭС, определенно можно произвести лишь отнесение округлых частиц к фазе  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

Данные СЭМ наглядно показывают, что зафиксированное методами РФЭС и РФА различие в поведении образцов  $\text{NaWMn}$ -оксида на  $\text{SiO}_2$  и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в ходе ОВ 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  $\text{SiO}_2$ , чем обусловлен сильный сдвиг равновесия реакции (8) на поверхности  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  влево по сравнению с  $\text{SiO}_2$ , на котором оно близко к оптимальному для протекания ОВ процессов.

В главе 5 представлены данные о влиянии предварительной обработки в среде ВФ на свойства кремнеземного носителя. Показано, что модифицирование структуры и морфологии  $\text{SiO}_2$  под действием обработки в среде ВФ оказывает существенное влияние на каталитические свойства конечных систем  $\text{NaWMn}/\text{SiO}_2$  одного химического состава. Помимо температуры и времени обработки, наибольшее влияние на свойства носителя оказывают плотность и фазовое состояние ВФ (жидкая вода, водяной пар, ВФ с температурой выше критической).

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 образования кристаллических фаз. Фазовый состав после обработки силикагеля (СГ), содержащего эти примеси, зависит от перечисленных выше параметров обработки

и влияет на каталитические свойства получаемых в дальнейшем систем NaWMn/SiO<sub>2</sub>. Так, при 380°C, т.е. выше критической температуры воды (T<sub>кр</sub> = 374°C), кристаллизация происходит только при относительно высоких степенях заполнения автоклава водой ( $\gamma$ ) и, соответственно, плотностях ВФ (> 0.1 г/см<sup>3</sup>). Закономерности изменения каталитических свойств при использовании носителей, прошедших обработку при температурах выше критической (380°C) и ниже критической (300–340°C) также различаются.

Как показывают данные, представленные на рисунке 6, для образцов, полученных с использованием СГ, обработанного при 380°C, конверсия метана и селективность по продуктам ОКМ снижаются с ростом степени кристалличности носителя, которая возрастает при увеличении  $\gamma$ . У образцов с высоким содержанием кварца ( $\gamma = 0.10$  и  $0.25$ ) активность и селективность значительно ниже тех, в которых SiO<sub>2</sub> представлен только фазой кристобалита.

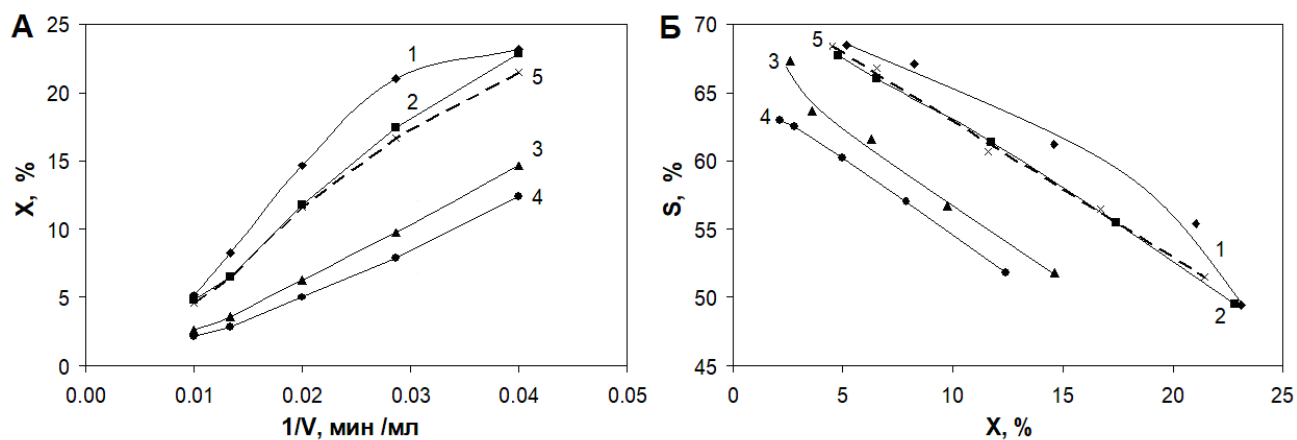


Рисунок 6. Каталитические свойства катализаторов, приготовленных на основе образцов СГ, прошедших различную предварительную обработку в ВФ при 380°C: А – зависимость конверсии метана от обратной объемной скорости подачи реакционной смеси; Б – селективность по С<sub>2</sub>-углеводородам от конверсии. Цифрами обозначены образцы, полученные на носителях, обработанных при различных  $\gamma$ : 1 –  $\gamma = 0$ ; 2 –  $\gamma = 0.02$ ; 3 –  $\gamma = 0.10$ ; 4 –  $\gamma = 0.25$ ; 5 – исходный SiO<sub>2</sub>. Условия испытания: 860°C, реакционная смесь – 79% CH<sub>4</sub> + 20% O<sub>2</sub> + 1% N<sub>2</sub>

При обработке  $\text{SiO}_2$  в среде насыщенного пара воды ниже  $T_{\text{кр}}$  ( $300^\circ\text{C}$  и  $340^\circ\text{C}$ ) также снижается величина удельной поверхности (см. рисунок 7). В образцах СГ при этом начинается процесс кристаллизации. Но в отличие от обработки выше  $T_{\text{кр}}$ , не происходит разрушения гранул носителя 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. Как показывают данные, представленные на рисунке 8, полученные с использованием таких носителей системы существенно превосходят по активности и селективности идентичный по составу катализатор, полученный термической обработкой исходного аморфного СГ с нанесенными  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  и нитратом марганца. Если на "стандартном" катализаторе при  $800^\circ\text{C}$  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 обработку в среде ВФ в течение 15 ч

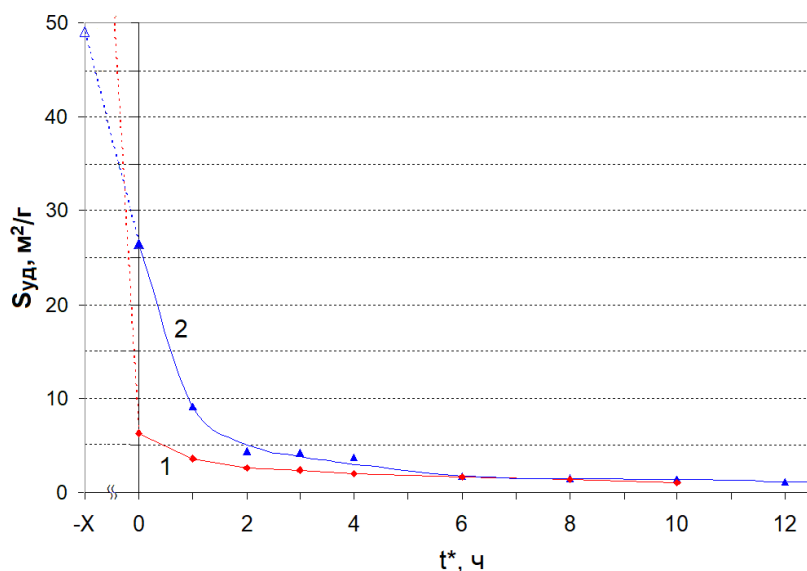


Рисунок 7. Изменение во времени величины формальной удельной поверхности носителя в условиях обработки при  $340^\circ\text{C}$ : 1 – силикагеля Davisil grade 646; 2 – аморфного кремнезема особой чистоты. За условный ноль принято время достижения заданной температуры

при 300–340°C он повышается при тех же условиях до 10–11%. В этом случае доля этилена в смеси C<sub>2</sub>-углеводородов возрастает с 45% до 50–53%.

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, обеспечивающая необходимое распределение активных компонентов на его поверхности и оптимальные условия массопереноса и протекания гетерогенно-гомогенного процесса окисления метана.

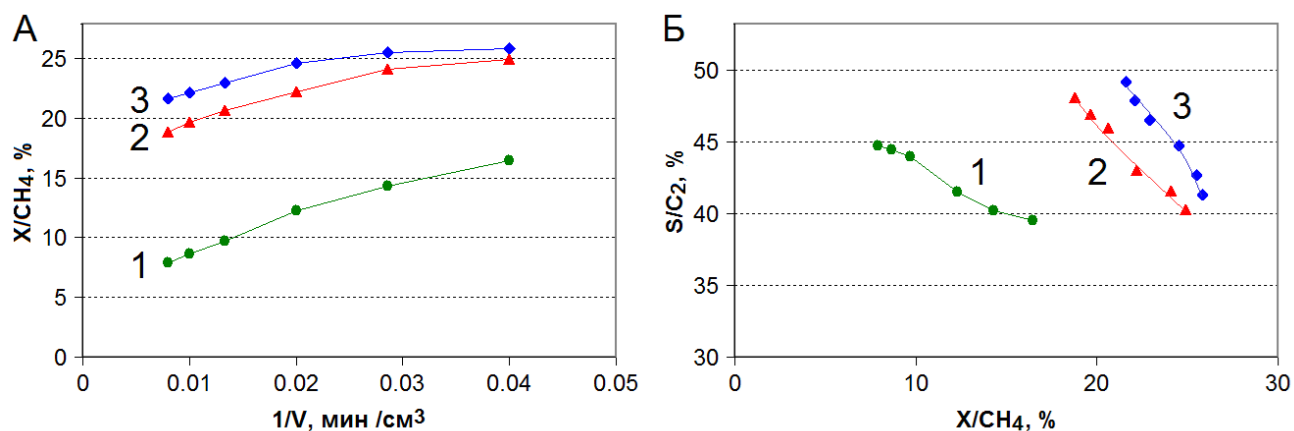


Рисунок 8. Каталитические свойства катализаторов NaWMn/SiO<sub>2</sub>, нанесенных на силикагель Davisil grade 646: А – зависимость степени превращения метана от обратной скорости подачи реакционной смеси; Б – селективность по C<sub>2</sub>-углеводородам от конверсии. Цифрами обозначены образцы: 1 – исходный силикагель; 2 – после обработки в течение 15 ч при 300°C; 3 – после обработки в течение 15 ч при 340°C. Условия испытания: 800°C, состав реакционной смеси – 79% CH<sub>4</sub> + 20% O<sub>2</sub> + 1% N<sub>2</sub>



## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведено сопоставление данных, полученных методом термодесорбции кислорода и при окислении метана в присутствии образцов, содержащих нанесенные на  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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/ $\text{SiO}_2$  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/ $\text{SiO}_2$  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 работ, опубликованных по теме диссертации**

1. Gordienko Y., Usmanov T., Bychkov V., Lomonosov V., Fattakhova Z., Tulenin Y., Shashkin D., Sinev M. Oxygen availability and catalytic performance of NaWMn/SiO<sub>2</sub> mixed oxide and its components in oxidative coupling of methane // *Catalysis Today*. — 2016. — V. 278, № 1. — P. 127–134.
2. Ломоносов В.И., Гордиенко Ю.А., Синева 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.
3. Синева 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.
4. Гордиенко Ю.А., Ломоносов В.И., Пономарева Е.А., Синева 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.
5. 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/SiO<sub>2</sub> catalyst // *Catalysis Today*. — 2019. — V. 333. — P. 36–46.
6. Синева 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.
7. Лагунова Е.А., Ивакин Ю.Д., Синева 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.