

УДК 541.128:541.127:542.943-92:544.431.15

РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ НАНЕСЕННЫХ ОКСИДНЫХ MW_{Mn} -СОДЕРЖАЩИХ (М – ЩЕЛОЧНОЙ МЕТАЛЛ) КАТАЛИЗАТОРОВ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЛЕГКИХ АЛКАНОВ

© 2024 г. М. Ю. Синев^a, *, Ю. А. Гордиенко^a, П. Р. Васютин^a^aФГБУН ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

*e-mail: mysinev@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.09.2024 г.

После доработки 16.09.2024 г.

Принята к публикации 16.09.2024 г.

Рассмотрены подходы к раскрытию механизмов каталитических реакций и, в частности, механизма каталитического действия катализаторов процессов парциального окисления легких алканов – окислительной конденсации метана (ОКМ) и окислительного дегидрирования (ОД) алканов C_{2+} . Проанализировано развитие представлений о функционировании группы наиболее эффективных катализаторов процессов ОКМ и ОД – нанесенных смешанных оксидов, содержащих вольфрам, марганец и щелочные элементы. Приводятся аргументы в пользу гипотезы о механизме каталитического действия этих систем, включающего обратимый окислительно-восстановительный переход $Mn^{2+} \rightleftharpoons Mn^{3+}$, протекающий с участием расплава на основе соединений щелочного металла – вольфрамата в окисленном состоянии и смешанного оксида, содержащего ионы марганца, – в восстановленном. Эффективность этого перехода, т.е. реакционная способность окисленной формы нанесенного компонента по отношению к молекуле алкана и восстановленной – к окислителю (кислороду), и, соответственно, каталитического процесса определяется интенсивностью взаимодействия (адгезией) между расплавом и носителем. Предложенный механизм объясняет наблюдаемые закономерности каталитического процесса, включая зависимость активности и селективности катализаторов от свойств носителя и состава нанесенного компонента, и подтверждается имеющимися данными, полученными с использованием физико-химических методов исследования.

Ключевые слова: окислительная конденсация метана, окислительное дегидрирование, катализ, механизм реакции, катализаторы, смешанные оксиды, окислительно-восстановительные переходы

DOI: 10.31857/S0453881124030017, EDN: RWALHT

ВВЕДЕНИЕ

Установление механизма процесса является основной задачей исследований в области гетерогенного катализа. Понятие “механизма” применительно к гетерогенному катализу может

включать целый ряд аспектов изучаемого явления, в том числе:

– последовательность химических превращений и процессов переноса, приводящая к образованию конечных продуктов (целевых и побочных) из исходных реагентов;

– природа (состав, структура, реакционная способность) активных центров катализатора и их превращения в каталитическом цикле;

– процессы взаимодействия реагентов, промежуточных и конечных продуктов с катализатором (активными центрами);

– влияние брутто-состава и структуры катализатора (как правило – многокомпонентного твердого материала) на количество и свойства активных центров;

Сокращения и обозначения: ОКМ – окислительная конденсация метана; ОД – окислительное дегидрирование; ОДА – окислительное дегидрирование алканов; ОКА – окислительный крекинг алканов C_{3+} ; ЛА – легкие алканы; E_{ex} – энергия, необходимая для осуществления различных механизмов активации молекул ЛА; РЗЭ – редкоземельные элементы; ЩЗЭ – щелочноземельные элементы; $D_{[O]}$ – энергия связи кислорода с решеткой оксида; МвК – механизм Марса–ван-Кревелена; А – окисляемый субстрат; TPSR – термопрограммированная поверхностная реакция; ТАР – анализ продуктов с высоким временным разрешением (Temporal Analysis of Products).

– химические и физические процессы, приводящие к отравлению и блокировке активных центров;

– процессы в твердом теле и на его поверхности, приводящие к изменениям количества и свойств активных центров (“разработка”, деградация/деактивация).

Ту часть перечисленных аспектов механизма, которая включает позиции, имеющие непосредственное отношение к катализатору и его активным центрам, можно рассматривать как механизм каталитического действия. Знания о нем могут служить эффективным инструментом при подборе и оптимизации катализаторов практически важных процессов, чем обусловлен интерес к его исследованиям. При этом, конечно, как в любом исследовании, полученные результаты вызывают новые вопросы, поэтому полнота раскрытия механизма каталитического действия в каждом конкретном случае определяется как имеющимися в руках исследователя инструментами и средствами, так и стоящими перед ним целями и задачами, в том числе – практическими.

Очевидно, что этими целями и задачами должны определяться стратегии исследования, принимаемые и применяемые явно или интуитивно. Однако, к сожалению, примеры явным образом прописанных стратегий немногочисленны. Одним из них можно с уверенностью назвать подход, представленный в работах О.Н. Темкина (см., например, [1–4]). Итогом этих работ можно считать фундаментальную монографию [5]. Хотя она формально относится к области гомогенного металлокомплексного катализа, изложенные в ней обобщенные принципы имеют значение и “работают” в отношении исследования любого каталитического процесса. Причина этого в том, что катализ вообще представляет собой кинетическое явление. Поэтому исследование механизма любого каталитического процесса с необходимостью должно опираться, наряду с данными физико-химических исследований, на твердый кинетический фундамент и учитывать всю полноту кинетической информации, которая может быть получена. Целиком кинетической представляется одна из наиболее полных формулировок самого понятия механизма сложных реакций [3] как информации о последовательности элементарных стадий, приводящих к образованию продуктов реакции из реагентов, величинах констант скорости, составе, структу-

ре и реакционной способности интермедиатов, включая центры катализатора и их состояние.

С методологической точки зрения весьма интересно противопоставление двух стратегий изучения механизма химических (в частности, каталитических) процессов, которые были названы в работе [3] условно “традиционной” и “рациональной”. Первый вариант стратегии упрощенно сводится к схеме 1:

- (1) *физико-химический эксперимент* →
- (2) *математическое описание* →
- (3) *кинетическая схема* → (4) *механизм*.

Т.е. в этой стратегии представления о механизме формулируются уже после того, как проведен основной эксперимент и получено его формально-математическое описание (кинетические уравнения), на основании которого строится кинетическая схема – последовательность химических превращений, ведущих от реагентов к продуктам с соответствующими кинетическими параметрами. Основным недостатком такой стратегии авторы [3] считают отсутствие общих и однозначных алгоритмов реализации переходов между этапами. Одни и те же экспериментальные данные могут быть одинаково хорошо описаны бесконечным множеством уравнений, а из математического описания невозможно однозначно получить кинетическую схему. Столь же неоднозначен и переход от формально-кинетической схемы к механизму.

Альтернативная – “рациональная” в терминах [3] – стратегия предполагает использование гипотез о механизме с самого начала исследования и в явном виде. Т.е. реализуется схема 2:

- (1) *априорная информация, предварительный эксперимент* →
- (2) *выдвижение гипотез* →
- (3) *анализ гипотез и планирование эксперимента* →
- (4) *эксперимент* → (5) *механизм(ы)*.

Авторы [3] выделяют две взаимосвязанные составляющие механизма: *физико-химическую* (состав и строение интермедиатов и переходных состояний, реакционная способность интермедиатов, состав и строение нереакционноспособных соединений, включающих компоненты каталитической системы) и *топологическую* (взаимосвязи на множестве веществ/состояний в реакционной системе).

В самом общем виде эта *рациональная* стратегия соответствует подходу к анализу механизмов и построению кинетических описаний каталитических процессов, который в англоязычной литературе называется *микрокинетическим* (см., например, [6–9]). В 2000 г. М. Будар охарактеризовал смену стратегий в исследовании кинетики каталитических процессов и дизайне каталитических систем как революционный переход “от столетия кинетических уравнений к столетию констант скорости”, базирующийся на использовании методов вычислительной химии и инструментальных исследованиях поверхности (surface science) [10].

В настоящей работе мы не ставим целью анализ собственно той или иной стратегии, сравнение их обоснованности или эффективности. Задача состоит в том, чтобы продемонстрировать эффективность и, одновременно, ограничения *рациональной* стратегии (или *микрокинетического* подхода) в случае исследования группы практически важных процессов высокотемпературной каталитической конверсии легких алканов (ЛА) — компонентов природного и попутного нефтяного газов — в базовые полупродукты нефтехимического и органического синтеза — низшие олефины. В качестве предварительного замечания необходимо отметить, что стратегия, названная в [3] *традиционной* (схема 1), для этой группы просто неприменима в силу того, что целевые и, в значительной степени, побочные продукты в этих процессах образуются в ходе сложного гетерогенно-гомогенного превращения, включающего десятки промежуточных веществ (частиц газовой фазы и поверхностных центров/состояний) и сотни (по крайней мере) элементарных процессов взаимодействия между ними [11–13]. Иными словами, эти процессы протекают одновременно в двух реакционных зонах, одной из которых является поверхность катализатора, а второй — объем газовой фазы. По этой причине для описания данных кинетического эксперимента принципиально не могут быть использованы подходы, традиционно используемые в гетерогенном катализе и основанные на построении и анализе кинетических уравнений, описывающих адсорбционно-десорбционные взаимодействия и реакции адсорбированных реагентов и интермедиатов. С другой стороны, для адаптации к описанию этих процессов сложившегося в области гомогенной кинетики подхода, основанного на анализе больших кинетических схем (фактически — микрокинетического [14]) было

необходимо преодолеть значительные трудности, связанные с введением в схему большого числа стадий взаимодействия частиц газовой фазы, в т.ч. радикальных, с активными центрами поверхности. До сих пор в подавляющем большинстве случаев прямыми методами для элементарных процессов такого рода не только не могут быть получены кинетические параметры, но даже установлена стехиометрия. Поэтому для построения работоспособных микрокинетических моделей процессов обсуждаемого типа потребовались многолетние усилия нескольких групп исследователей (см., например, [15–22]).

Авторы настоящего обзора также не ставили перед собой задачу проанализировать сложившиеся подходы именно к построению микрокинетических схем превращения в ходе каталитического процесса. Целью был анализ работ, посвященных раскрытию механизма каталитического действия одного из наиболее перспективных катализаторов селективного окисления ЛА — нанесенного сложного MWMn-оксида (где М — элемент из группы щелочных металлов), и того, какая стратегия для этого оказалась наиболее эффективной.

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССОВ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ЛЕГКИХ АЛКАНОВ

К легким алканам можно отнести органические соединения класса парафинов, представляющие собой газообразные вещества при нормальных условиях, т.е. пять предельных углеводородов — метан, этан, пропан, *n*-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-связей, то в молекуле этана — шесть вторичных С–Н-связей, а в молекуле пропана — 6 вторичных и 2 третичные С–Н-связи. Связи С–Н в молекуле *n*-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 с *n*-бутана — образования диеновых углеводородов с сопряженными двойными C=N-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 окислительной конденсации метана (ОКМ), окислительного дегидрирования (ОД) алканов C_{2+} 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 гг. XX в. [23, 24]. В первой из них были описаны каталитические системы, позволяющие селективно проводить процессы окислительного дегидрирования и парциального окисления ЛА C_{2+} . За публикацией [24] последовал лавинообразный поток работ, посвященных изучению процесса ОКМ, а затем — и родственных ему высокотемпературных процессов ОД. 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 [11–14, 25–31].

Как уже отмечено выше, ЛА — наименее реакционноспособные 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 — C–H для всех ЛА и C–C — для соединений C_{2+} . Ввиду весьма высоких значений потенциалов ионизации и низкого сродства к электрону молекул ЛА, варианты их активации путем переноса электрона с образованием молекулярных ионов можно, по-видимому, исключить из рассмотрения в “классическом” гетерогенном катализе. Исходя из стерических соображений, наиболее вероятный вариант активации молекул ЛА — это разрыв C–H-связей, присутствующих во всех этих соединениях.

С точки зрения общей характеристики реакционной способности ЛА, представляет интерес проведенный в [20] анализ затрат энергии (E_{ex}), необходимой для осуществления различных механизмов активации молекул ЛА — гомолитического и двух типов гетеролитического — разрывов C–H-связи (табл. 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 — нейтрального атома, протона, либо гидрид-иона. Из приведенных в табл. 2 значений энергий разрыва C–H-связи по различным механизмам следует, что гомолитический разрыв является наименее энергетически затратным 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 [29] 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). Весьма вероятно, что именно по такому механизму активируются молекулы ЛА в случае сложных VMoNb-оксидных катализаторов окислительного дегидрирования

Таблица 1. Возможные процессы активации молекул алканов

Тип процесса активации	Выражение для E_{ex}	Уравнение элементарной реакции
Гомолитическая диссоциация С–Н-связи	$D_{\text{R-H}}$	$[\text{O}]_{\text{S}} + \text{RH} \rightarrow [\text{OH}]_{\text{S}} + \text{R}^{\bullet} \quad (\text{I})$
Гетеролитическая диссоциация С–Н-связи на сильном основном центре	$D_{\text{R-H}} + I_{\text{H}^+} - I_{\text{R}^-}$	$[\text{O}^{2-}]_{\text{S}} + \text{RH} \rightarrow [\text{O}^{2-} \dots \text{H}^+]_{\text{S}} + \text{R}^- \quad (\text{II})$
Гетеролитическая диссоциация С–Н-связи на Льюисовском кислотном центре	$D_{\text{R-H}} + I_{\text{R}^+} - I_{\text{H}^-}$	$[\text{M}^{n+}]_{\text{S}} + \text{RH} \rightarrow [\text{M}^{n+} \dots \text{H}^-]_{\text{S}} + \text{R}^+ \quad (\text{III})$
Ионизация молекулы алкана	$I_{\text{R-H}} - I_{[\text{h}^+ \dots \text{e}^-]}$	$[\text{h}^+] + \text{RH} \rightarrow [\text{h}^+ \dots \text{e}^-] + \text{RH}^+ \quad (\text{IV})$
Синхронный отрыв двух атомов водорода	$\Delta H_{\text{f}}(\text{олефин}) - \Delta H_{\text{f}}(\text{алкан})$ (нижняя оценка)	$\begin{aligned} & \text{M}^{n+} \dots \text{O}^{2-} + \text{C}_n\text{H}_{2n+2} \rightarrow \\ & \rightarrow [\text{M}^{n+} - \text{H}^{\delta-} \dots \text{O}^{2-} - \text{C}_n\text{H}_{2n}\text{H}^{\delta+}] \rightarrow (\text{V}) \\ & \rightarrow \text{M}^{n+} \dots \text{O}^{2-} + \text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{H}_2 \\ \\ & \text{M}^{n+} \dots \text{O}^{2-} + \text{C}_n\text{H}_{2n+2} \rightarrow \\ & \rightarrow [\text{M}^{n+} - \text{H}^{\delta-} \dots \text{O}^{2-} - \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{H}^{\delta+}] \rightarrow (\text{VI}) \\ & \rightarrow \text{M}^{(n-2)+} \dots [\cdot] + \text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$

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

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

Углеводород	Затраты энергии, кДж/моль				
	реакции				
	I	II	III	IV	V–VI*
CH_4	431	1630	1308	1250	–
C_2H_6	410	1615	1183	1120	(137)
C_3H_8	398	1609	1162	1078	(124)
<i>n</i> - C_4H_{10}	393	1605	1154	1037	(115)
<i>изо</i> - C_4H_{10}	389	1601	1120	1016	(~117.5)

*Значения в скобках – нижняя оценка величины затрат энергии.

этана, впервые описанных в работе [23], и в процессах парциального окисления, таких как превращение бутана в малеиновый ангидрид [32, 33] и пропана в акриловую кислоту [34]. Реализация “концертного” механизма предполагает наличие в катализаторе более сложно (по сравнению с “одноцентровыми”) организованных активных центров, включающих по меньшей мере два атома, например, ионных пар $\text{M}^{n+} - \text{O}^{2-}$, или груп-

пы атомов, способных в одном акте отрывать два атома водорода от соседних атомов углерода молекулы ЛА. Очевидно, именно по этой причине на катализаторах такого типа метан практически не активируется [35] в силу стерических затруднений – требуется образование напряженного цикла в качестве переходного состояния. Т.е. механизм реализуется только для молекул алканов C_{2+} (начиная с этана).

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 активации молекул ЛА, дает возможность разделить на низкотемпературные и высокотемпературные и сами процессы их окислительных превращений, и используемые в них катализаторы. 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 [23] $VMoNb$ -оксидов и содержащие в своем составе атомы Te , Sb , W и другие модифицирующие добавки;

- содержащие Mo или W гетерополисоєдинения;

- $V-P$ -оксидные катализаторы, которые содержат, как правило, в качестве активной фазы пиррофосфат ванадила $(VO)_2P_2O_7$ [30, 31].

На всех этих системах углеводород активируется по однотипному “концертному” механизму [29] либо через одновременный отрыв водорода и образование алкоксильной группы в координационной сфере многозарядных ионов M^{n+} ($M = V, Mo, W$ и др.) [36, 37]. Отмеченный выше факт низкой реакционной способности метана в присутствии этих катализаторов [35]

указывает на то, что активация молекул ЛА C_{2+} происходит по “концертному” механизму.

Далее речь пойдет о группе каталитических систем, на которых молекулы активируются по “одноцентровому” механизму, который является общим для всех ЛА, включая метан. Помимо всего прочего, об этом свидетельствуют сопоставимые скорости превращения всех ЛА, включая метан, на катализаторах указанного типа, что не наблюдается в случае систем, на которых преобладает активация по “концертному” механизму.

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 [38]. 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 $700^{\circ}C$);

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

- 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;

- первичным процессом активации молекулы ЛА является гомолитический разрыв связи $C-H$, при котором образуется свободный алкильный радикал и поверхностная OH -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 услови-

ях процесса ОКМ с более высокой скоростью, чем образование этана на тех же катализаторах;

- 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;

- 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.

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 — переходных металлов) с относительно низкой ($0.1\text{--}10\text{ м}^2/\text{г}$) удельной поверхностью. Основные их типы также обсуждаются в обзоре [38]:

(1) MgO и оксиды щелочноземельных металлов, модифицированные ионами щелочных металлов с близкими (или меньшими) ионными радиусами [39–41];

(2) оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ), а также смешанные оксиды РЗЭ и щелочноземельных элементов (ЩЗЭ) [42–53] и их оксидные соединения с другими элементами, например, титанаты [54, 55];

(3) сложные оксиды, содержащие в своем составе оксиды элементов, способных изменять степень окисления, в большинстве случаев — марганца; модифицирование таких систем ионами щелочных металлов позволяет увеличить селективность по C_2 -углеводородам [56–61].

К последней группе относится система, содержащая оксиды натрия, вольфрама и марганца, нанесенные на оксид кремния (NaWMn/SiO_2), впервые описанная в работах [62, 63]. На данный момент она является наиболее эффективным из известных из литературы катализаторов процесса ОКМ с точки зрения селективности и достигаемого выхода C_2 -углеводородов. Кроме того, по некоторым данным она также характеризует-

ся высокой стабильностью во времени при работе в реакционной среде процесса ОКМ [64]. При этом, несмотря на большой объем исследований и многочисленные публикации, вопрос о механизме действия этой каталитической системы в течение долгого времени оставался невыясненным. Определенные дискуссии и различные мнения (в большей или меньшей степени обоснованные) сохраняются до сих пор.

Традиционно одним из важнейших вопросов, решаемых при установлении механизма каталитического действия, является вопрос о природе активных центров. Здесь важно отметить, что для всех классов систем, представляющих собой эффективные катализаторы рассматриваемых здесь процессов селективных окислительных превращений ЛА, 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 этих формах, которые можно считать активными центрами оксидных катализаторов высокотемпературного окисления ЛА, подробно рассмотрен в обзоре [38]. Здесь же кратко отметим, что в качестве активных форм кислорода в литературе рассматриваются:

- анион-радикальные центры $[\text{O}^{\bullet-}]$, 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 $\text{MgO-Nd}_2\text{O}_3$) [39–41, 50, 65, 66];

- пероксид-ионы $[\text{O}_2^{2-}]$, присутствующие в оксидах, содержащих ионы щелочных, щелочноземельных и, возможно, редкоземельных элементов [67–73];

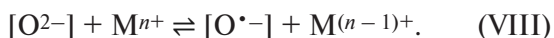
- анионы кислорода решетки $[\text{O}^{2-}]$, связанные непосредственно с катионами относительно легко восстанавливаемого металла, например, Рb [74, 75], Bi [76–78] и/или переходного (Mn, Pr и др.) [56–61, 79].

При всех различиях между оксидными системами, содержащими центры перечисленных типов, и между самими этими центрами, нельзя исключить того, что в ключевом эле-

ментарном процессе активации молекулы ЛА типа (I) (табл. 1) участвует одна и та же форма анион-радикала $[O^{\bullet-}]$. Как показано в [38], факт активации метана с образованием этана в присутствии пероксидов [67], как и спектроскопические свидетельства существования в катализаторах ОКМ пероксид-ионов [70], 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 $[O^{\bullet-}]$, способных активировать ЛА, в MgO [65] и в силикагеле, допированном ионами V^{5+} и Mo^{6+} [80], доказано методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и оптической спектроскопии. Процессы типа (VIII) 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 или 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 [81–83] и подтверждено кинетическими расчетами, основанными на термохимических данных [15, 16, 84], что стадии восстановления и реокисления могут протекать по-разному в зависимости от величины энергии связи кислорода с решеткой оксида $D_{[O]}$. 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 ве-

личине $D_{[O]}$ (что имеет место, например, в случае смешанных оксидов металлов Ia и IIa групп и РЗЭ типа Li/MgO и MgO—Nd₂O₃), вода на стадии восстановления не образуется. В этом случае она появляется на стадии реокисления в результате последовательности реакций с участием молекул кислорода и H₂O₂, а также свободных радикалов OH $\cdot$ и HO₂ $\cdot$. 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 [85]. 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 [22, 86, 87], что он может идти 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 режиме стационарного катализа и при 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 раздельном окислительно-восстановительном режиме в присутствии оксидных катализаторов, представляется возможным и целесообразным рассмотреть механизм процесса в целом как совокупности двух сопряженных последовательностей:

1) активации исходного углеводорода с образованием первичного радикала и далее — углеводородсодержащих продуктов;

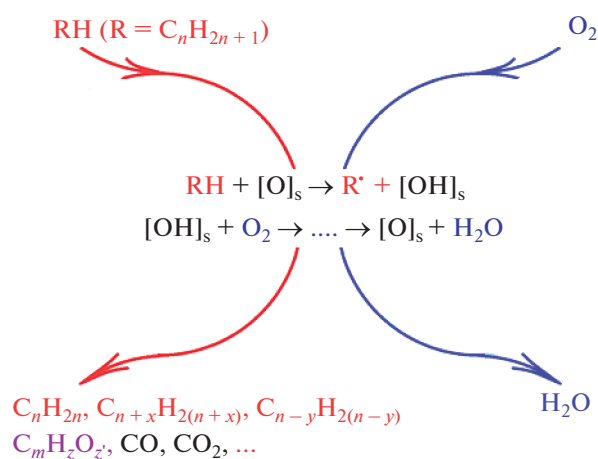


Схема 3. Схематическое изображение механизма активации реагентов и образования продуктов при окислении ЛА на оксидных катализаторах.

2) активации окислителя и его восстановления до воды.

Сопряжение этих последовательностей осуществляется в цикле эволюции активного центра катализатора.

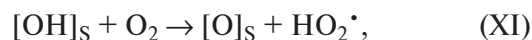
Такое рассмотрение иллюстрируется схемой 3.

Все имеющиеся данные о кинетике и механизме образования продуктов высокотемпературного окисления ЛА — углеводородов различного строения, кислородсодержащих соединений, оксидов углерода — показывают, что на различных оксидных катализаторах “углеводородная” часть схемы процесса протекает однотипно и может быть описана в рамках кинетической схемы, включающей одни и те же стадии с участием молекул, свободных радикалов и поверхностных центров в окисленном и восстановленном состоянии [11, 12, 15–18, 20, 21, 26, 83].

Что же касается “кислородной” части схемы, то имеется ряд особенностей ее осуществления на различных каталитических системах. Одной из причин этого является упомянутая выше возможность протекания реокисления активных центров по двум маршрутам [81, 82] — через промежуточное дегидроксилирование:

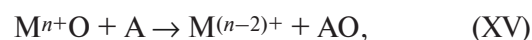


и путем дегидрирования гидроксильных групп без образования кислородных вакансий с участием свободных радикалов:



То, какой именно механизм реокисления из этих двух реализуется, или в каком соотношении они сочетаются, определяется термодинамическими характеристиками конкретного катализатора — энергией связи кислорода в анионном узле решетки оксида $D_{[\text{O}]}$ и энергией связи $\text{O}-\text{H}$ в гидроксильной группе, образующейся в акте активации молекулы углеводорода типа (I), и условиями реакции (в первую очередь — температурой и концентрацией воды в реакционной смеси) [81, 82].

Простейшая кинетическая модель процессов, протекающих через попеременное окисление и восстановление активных центров, впервые была сформулирована Марсом и ван-Кревеленом [88], в связи с чем стадийный окислительно-восстановительный механизм ассоциируется с именами этих исследователей. “Классическая” схема процесса, протекающего по механизму Марса–ван-Кревелена (МвК), 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, молекулярного кислорода) и регенерации активных центров.

Кроме того, если процесс окисления субстрата начинается со стадии типа (I) (см. табл. 1), “классический” вариант механизма МвК неявно предполагает, что стадия дегидроксилирования (IX) 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 всегда. Здесь важно, что при протекании реокисления по механизму “окислительного дегидрирования” поверхностных ОН-групп кинетика процесса, включающего стадию восстановления (I) и стадии реокисления (XI)–(XIV), будет описываться уравнением типа Марса–ван-Кревелена. При этом если стадия (XI) является лимитирующей при реокислении, то скорость реокисления пропорциональна давлению (концентрации) кислорода в первой степени.

Экспериментальные исследования показывают [89–91], что кинетика процессов ОКМ и ОД этана действительно описывается уравнениями стадийного типа, основанными на механизме МвК:

$$W = k_{\text{red}} P_A^n k_{\text{ox}} P_{\text{O}_2}^m / (k_{\text{red}} P_A^n + k_{\text{ox}} P_{\text{O}_2}^m), \quad (1)$$

где k_{red} и k_{ox} — константы скорости восстановления активного центра реагентом А и реокисления кислородом, соответственно; P_A и P_{O_2} — давления реагента А и кислорода. В них показатель степени при давлении (концентрации) кислорода m равен 1, что противоречит “классическому” варианту схемы МвК. Это связано с тем, что в условиях стационарного каталитического процесса концентрация воды в реакционной смеси высока; при этом равновесие реакции (IX) смещается влево, в результате чего основным маршрутом реокисления становится “окислительное дегидрирование” поверхностных ОН-групп, т.е. совокупность процессов (XI)–(XIV).

Здесь важно отметить, что реокисление по механизму “окислительного дегидрирования” представляет собой еще один узел сопряжения между циклами, изображенными на схеме 3. Действительно, реакция (I) может протекать и в обратном направлении



где R^* — свободный радикал (алкильный, алкоксидный, прероксидный, гидроксильный, атом H^* и др.) или бирадикал (молекула O_2 , атом O^{**}). 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 (XVII) должны непременно включаться в полную кинетическую схему каталитического процесса, протекающего по гетерогенно-гомогенному механизму [15, 16, 19, 84].

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 Мп-содержащих (и родственных им, например, Рг- и Се-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 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Mn}_3\text{O}_4$), было отмечено еще в самых ранних работах [22, 58]. Из этого следует, что механизм активации кислорода и цикл восстановления–реокисления нельзя рассматривать в локальном приближении с участием единичного активного центра. Более подробно развитие представлений об окислении ЛА в присутствии катализаторов, содержащих марганец, и родственных им систем рассмотрено ниже.

2. ОКИСЛЕНИЕ ЛЕГКИХ АЛКАНОВ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Уже на самом раннем этапе исследования было показано [86], 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—ре-окисления. В настоящее время процессы парциального окисления такого типа продолжают привлекать большое внимание исследователей и разработчиков технологий. В англоязычной литературе они получили наименование Chemical Looping [92], которое можно перевести как “химическое циклирование”. При этом в процессе ОКМ Mn-содержащие оксидные системы отмечены среди наиболее перспективных [22]. 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 гг. в главе “Окислительная конденсация метана” монографии [92]).

Было также показано, что Mn-содержащие системы эффективны и в непрерывном каталитическом процессе (при одновременном присутствии метана и кислорода в реакционной смеси) [56–61]. Близкими свойствами обладает система, содержащая вместо марганца празеодим [79], также являющийся элементом, способным обратимо изменять степень окисления в оксидных соединениях (переходы $\text{Pr}^{3+} \rightleftharpoons \text{Pr}^{4+}$). В дальнейшем к Pr-содержащим системам интерес был утрачен ввиду более низких показателей и относительно меньшего содержания “активного” кислорода на единицу массы (за счет более высокого атомного веса Pr по сравнению с Mn).

Важно отметить, что Mn-содержащие оксидные системы активно ведут глубокое окисление органических соединений, включая ЛА. То же самое можно сказать о Ce- и Pr-содержащих системах в окислении метана [47]. 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 [57–61].

Все попытки заменить марганец в таких системах на соседние с ним в Периодической системе Д.И. Менделеева 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 указы-

вают величины потенциалов ионизации этих элементов [93] и/или величины энергии связи кислорода в их низших оксидах, которые могут быть вычислены на основании теплот (энтальпий) их образования [94, 95]. 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 с вероятной диссоциацией и дальнейшим окислением до воды и оксидов углерода.

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 и 385 кДж/моль для Cr_2O_3 и MnO соответственно). При этом для хрома энергия связи кислорода при переходе $\text{Cr}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{4+}$ весьма низка, что приводит к повышению активности в глубоком окислении [96, 97]. Что касается марганца, то энергия связи кислорода в оксидах при переходе $\text{Mn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+}$ 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 PЗЭ — церий и празеодим. В их низших оксидах (M_2O_3) энергия связи достаточно высока для того, чтобы они были практически невозстановимыми в реакционной среде окисления углеводородов при

температурах $<1000^{\circ}\text{C}$. При этом сумма первых 4-х потенциалов ионизации у атомов Се и Рг (~ 73.2 и ~ 76.5 эВ соответственно) существенно ниже, чем у La (~ 85.8 эВ) [93], что определяет наличие стабильной степени окисления (4+) 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.

3. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ МЕТАНА В ПРИСУТСТВИИ Mn-СОДЕРЖАЩИХ И АНАЛОГИЧНЫХ ИМ КАТАЛИЗАТОРОВ

Как уже было сказано, впервые катализаторы рассматриваемой группы MWMn/SiO_2 (где М — щелочной металл) описаны (на примере системы NaWMn/SiO_2) в работах [62, 63], 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, механизму 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. Данные, накопленные за примерно 20-летний период с момента первых публикаций [62, 63], суммированы в аналитическом обзоре [98], в котором наиболее подробно отражены следующие вопросы:

- 1) влияние состава и способа приготовления системы NaWMn/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;
- б) кинетические данные.

Также кратко затронуты инженерные аспекты использования NaWMn/SiO_2 в качестве катализатора при создании технологии на базе процесса ОКМ.

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 [99–103]. С точки зрения механизма и кинетики окислительно-восстановительных превращений особый интерес представляют публикации [104–106], в которых рассматривается применение системы NaWMn/SiO_2 в циклическом режиме. Показано, в частности [105], 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 анализируются различные инженерные аспекты использования катализатора NaWMn/SiO_2 в процессе ОКМ [107–114].

В работах других групп авторов также были более подробно отражены уже рассмотренные в [98] вопросы. В некоторых случаях удалось существенно расширить и углубить знания по тем аспектам структуры и функционирования этой системы, которые отмечены в [98] как наименее изученные. Основные группы наиболее систематических исследований в этих направлениях обсуждаются ниже.

С точки зрения анализа структуры систем MWMn/SiO_2 (М — щелочной металл) следует отметить цикл работ Г.Д. Нипана с соавторами [115–129]. В первой работе этого цикла [115] методом рентгенофазового анализа (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 [117] внимание сосредоточено на анализе фаз в образцах, содержащих в различных сочетаниях оксиды вольфрама, марганца и щелочного металла. Показано, что в образцах, в состав которых входят 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 T – X систем M_2O – SiO_2 , которые положены в основу интерпретации влияния фазового состава носителя на каталитические свойства. Как и в работе [115], 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 [118] сравнивался фазовый состав образцов LiWMn/SiO_2 , полученных методами твердофазного или золь–гель синтеза. Отмечается различие фазового состава системы в зависимости от способа синтеза. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показано, что высокотемпературная обработка в реакционной смеси CH_4 – O_2 приводит к изменению состава поверхностного слоя — 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 [119] отмечается одновременное присутствие в системе LiWMn/SiO_2 , полученной методом золь–гель синтеза, 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 [120, 121] приведены 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 $\text{Na}_2\text{O(Li}_2\text{O)}\text{--WO}_3\text{--MnO}_x$ (SiO_2) в работах [122, 123] 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 $\text{Na}_2\text{O(Li}_2\text{O)}\text{--WO}_3\text{--SiO}_2$. По мнению автора, роль расплава сводится к стимулированию образования фаз тридимита и/или кристобалита, присутствие которых обеспечивает высокие каталитические характеристики.

В работе [124] 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.

Следует подчеркнуть вывод о присутствии расплава вольфрамата щелочного металла в композитах MWMn/SiO_2 (M — Li, Na, K, Rb, Cs), роль которого в процессе ОКМ [125–127] рассматривается 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 [128] рассматривается только субсолидусная часть фазовой диаграммы системы $\text{Li}-\text{W}-\text{Mn}-\text{O}$, т.е. роль 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/SiO_2 непрерывно изменяются из-за летучести вольфраматов лития и последовательного диспропорционирования оксидов марганца $\text{MnO}_2-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{Mn}_3\text{O}_4-\text{MnO}$. Расплав вольфраматов лития ускоряет полиморфные переходы в кремнеземе. Однако носитель не влияет на фазовые превращения системы $\text{Li}-\text{W}-\text{Mn}-\text{O}$. В качестве фазы, участвующей в катализе (“каталитически активной”) рассматривается Mn_2O_3 , которая не взаимодействует с расплавом вольфраматов лития. Восстановленные оксиды (Mn_3O_4 , MnO) могут переходить в MnWO_4 . Делается важный вывод о том, что стабильность состава композита зависит от парциального давления кислорода: в окислительной среде (выше давления разложения Mn_2O_3) 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 MnWO_4 , который, по мнению автора, является каталитически инертным.

Наконец, в работе [129] приводится подробный анализ литературных данных по каталитическим свойствам системы Na/W/Mn/SiO_2 в связи с реализующимися в ней при различном составе и варьировании давления кислорода фазовыми равновесиями. Утверждается, что благодаря разной растворимости Na_2O в полиморфных кристаллических модификациях SiO_2 [130] между ними происходит обмен катионами Na^+ и, соответственно, диффузия активных в процессе ОКМ анионов кислорода. Кроме того, в ОКМ участвует подвижный “решеточный” кислород нестехиометрического биксбиита $\text{Mn}_2\text{O}_{3\pm\delta}$, который при низком парциальном давлении кислорода переходит в гаусманит Mn_3O_4 и манганозит MnO — оксиды, образующие с WO_3 каталитически инертный гюбнерит MnWO_4 .

Более низкая эффективность системы при замене W на Mo [131–133] авторами [129] объясняется тем, что молибдаты имеют более высокую летучесть по сравнению с вольфраматами и го-

раздо быстрее удаляются из системы. В композитах, полученных заменой щелочного элемента на Mg или ЩЗЭ [134,135], при синтезе не происходит кристаллизация 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 [99], авторы [129] связывают с тем, что структура кристобалита предпочтительна в качестве “подложки” по сравнению с рутилом, анатазом и флюоритом.

Авторами [129] синтезирован ряд систем с заменой носителя, а также — W на Mo и Mn на Re. Показано, что системы MWMn/SiO_2 (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 GeO_2 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 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 меняются, но формируется “инертный” (определение авторов) композит, содержащий ReO_2 . В отношении образца, в котором в качестве носителя присутствует GeO_2 , 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 [115–129] сформулирована концеп-

ция, согласно которой первостепенное значение в обеспечении высокой эффективности композиций $MnWO_4/SiO_2$ 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 [115–129] приводится наиболее полная информация о структуре систем $MnWO_4/SiO_2$ 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 ОДА.

Несколько важных наблюдений для понимания роли компонентов системы $NaWMn/SiO_2$ и механизма ее каталитического действия было сделано в работах [136, 137]. Было показано, что:

1) система, содержащая три нанесенных компонента — Na, W и Mn (“трехкомпонентная”), не только более активна и селективна в процессе ОКМ, но и содержит гораздо большее количество кислорода, способного обратимо обмениваться с газовой фазой в повторяющихся циклах адсорбции–десорбции по сравнению с системами, в состав которых входят только индивидуальные нанесенные оксиды Na, W и Mn или их двойные сочетания;

2) в окисленном состоянии система $NaWMn/SiO_2$ содержит две формы кислорода, способного реагировать с метаном с образованием продуктов ОКМ и оксидов углерода; более реакционноспособная форма имеет короткое время жизни и способна обратимо десорбиро-

ваться; вторая форма реагирует с метаном со значительно меньшей скоростью, но не десорбируется в среде инертного газа при температурах ОКМ (800°C);

3) скорость десорбции кислорода описывается уравнением второго порядка по концентрации остающегося в образце кислорода в более реакционноспособной форме; характерное время десорбции изменяется в пределах 10^1 – 10^2 с, что заведомо выше характерного времени превращения при стационарной каталитической реакции (0.1–1 с), т.е. кинетически эта форма может принимать участие в каталитическом процессе по механизму МвК;

4) после одного цикла десорбции кислорода и последующего реокисления существенно меняется соотношение поверхностных концентраций нанесенных компонентов, фиксируемых методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) при комнатной температуре без изменения фазового состава образца; это свидетельствует о значительном изменении размеров и/или формы частиц, присутствующих на поверхности носителя в окисленном состоянии фаз Na_2WO_4 и Mn_2O_3 ;

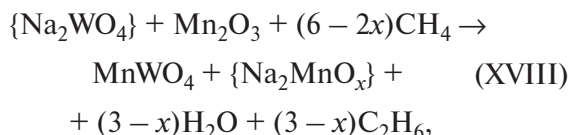
5) после десорбции кислорода фазовый состав образца существенно другой: исчезают фазы Na_2WO_4 и Mn_2O_3 и появляется фаза $MnWO_4$; отдельные кристаллические фазы, содержащие натрий, не фиксируются методом РФА;

6) по данным, полученным методом сканирующей электронной микроскопии, после десорбции кислорода при 800°C и охлаждения в среде инертного газа до комнатной температуры в образце присутствует аморфная фаза; ввиду высокой адгезии к глобулам носителя (кремнезема в форме кристобалита), эта фаза была названа “клеообразной субстанцией”; по данным элементного анализа (энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии — ЭДС) в ее состав входят натрий, марганец и, возможно, вольфрам;

7) глубокое восстановление образца метаном (до появления в нем металлической фазы вольфрама) приводит к резкому изменению состава газообразных продуктов — исчезновению C_2 -углеродородов и образованию исключительно оксидов углерода (в основном CO).

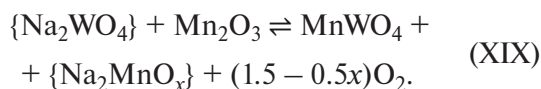
Указанные результаты привели к формированию следующей концепции. Ключевым моментом является присутствие в системе жидкой фазы. В окисленном состоянии это расплав

вольфрамат щелочного металла (Na или любого иного, см. выше). В этом расплаве присутствуют анионы WO_4^{2-} , выполняющие важную роль в каталитическом процессе. Если исходить из схемы 3, цикл, связанный с реакционной способностью кислородом, принимающим участие в активации метана, включает окислительно-восстановительный переход $\text{Mn}^{3+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$, который в конкретной химической форме выражается брутто-реакциями



где в фигурных скобках указан состав расплава: $\{\text{Na}_2\text{WO}_4\}$ — в окисленном состоянии и $\{\text{Na}_2\text{MnO}_x\}$ — в восстановленном состоянии нанесенного компонента; x — содержание кислорода в расплаве, зависящее от относительного содержания в нем Mn^{2+} и Mn^{3+} .

Аналогичные превращения в нанесенном компоненте катализатора происходят при десорбции кислорода:



Иными словами, полученные данные однозначно указывали на то, что реакционная способность по отношению к метану (и другим ЛА) и каталитическая активность системы NaWMn/SiO_2 связаны с окислительно-восстановительным переходом $\text{Mn}^{3+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$. Очевидно, что в условиях стационарного катализа система пребывает в некоем промежуточном состоянии, которое определяется соотношением скоростей восстановления и реокисления активного компонента в соответствии с моделью МвК. Присутствие в системе оксидов натрия и вольфрама обеспечивает наличие при температурах ОКМ жидкой фазы (расплава), в которой находятся все нанесенные компоненты, и осуществляются быстрые превращения кислорода. Реальный (текущий) состав расплава при этом должен соответствовать стационарному состоянию активного компонента.

Впоследствии были получены дополнительные данные, подтверждающие и уточняющие этот механизм. Но, несмотря на их публикацию, другие группы исследователей вели ра-

боты в рамках иных концепций. Некоторые из них рассмотрены ниже.

Одна из попыток сформулировать некий целостный взгляд на механизм каталитического действия системы NaWMn/SiO_2 была сделана в рамках объемного цикла исследований, выполненных под руководством И. Вахса в Лихайском университете (США) [138–146], и продолженного в [147]. Эта группа работ начинается с обзора [138], в котором анализируются имеющиеся на тот момент литературные данные о влиянии состава предшественников, кристалличности исходного носителя SiO_2 , метода синтеза, температуры прокаливания и условий реакции ОКМ на структуру катализатора NaWMn/SiO_2 . Подтверждаются сделанные ранее [137] выводы о том, что система является динамической, и что все обнаруживаемые при комнатной температуре в атмосфере воздуха кристаллические фазы активного Mn-Na-W-O -компонента могут отсутствовать в условиях протекания каталитического процесса, так как температура реакции выше температуры плавления присутствующих в системе оксидов (точнее — вольфрамата натрия [137]). Авторы констатируют отсутствие прямых сведений о природе поверхностных активных центров, полученных спектральными методами *in situ/operando* в условиях реакции, что делает предложенные в литературе модели структура–активность спекулятивными, т.е. не подтвержденными экспериментальными данными. Утверждается, что кинетика реакции соответствует механизму типа Ленгмюра–Хиншелвуда, но при этом кислород решетки участвует в образовании продуктов, как это предполагается механизмом МвК. Также, по мнению авторов, кинетический изотопный эффект, наблюдаемый при сравнении реакционных способностей CH_4 и CD_4 , указывает на то, что определяющей скоростью стадий является активация связи C–H в метане. Следует отметить, однако, что аналогичный изотопный эффект должен иметь место и в том случае, если такой стадией является реокисление активных центров, протекающее по рассмотренному выше механизму дегидрирования ОН-групп (XI)–(XIV) [81, 82]. На основании анализа литературных данных авторы [138] предлагают программу экспериментальных исследований для установления механизма каталитического действия системы NaWMn/SiO_2 , раскрытие которого позволило бы разработать подходы к рациональному дизайну усовершенствованных катализаторов.

В работе [139] экспериментально изучены образцы, содержащие нанесенные на β -кristобалит (β - SiO_2) композиции 5% WO_x , 0.4% Na –8% WO_x и 1% Mn –5% WO_x (в пересчете на металлы), а также с использованием теории функционала плотности (DFT) моделируются изолированные группы WO_x , в т.ч. модифицированные натрием (Na – WO_x) и марганцем (Mn – WO_x) на поверхности, и исследуется их молекулярная структура, степень гидратации и энергетические характеристики в диапазоне температур, соответствующих протеканию процесса ОКМ. По данным расчетов наиболее термодинамически стабильной молекулярной конфигурацией во всех случаях является псевдотетраэдрический WO_4 . Термическая стабильность при 850–1300 К убывает в порядке Na – $\text{WO}_4 \gg \text{WO}_4 > \text{Mn}$ – WO_4 . Рассчитанные частоты колебаний для изолированных поверхностных центров WO_4 хорошо согласуются с полученными экспериментально *in situ* спектрами КР соответствующих модельных катализаторов. Авторы исходят из предположения о том, что активация метана происходит путем отрыва протона с участием группы $\text{W}=\text{O}$. По данным расчетов длина связи $\text{W}=\text{O}$ убывает в порядке Na – $\text{WO}_4 > \text{Mn}$ – $\text{WO}_4 > \text{WO}_4$, что соответствует степени искажения геометрии центра. При этом система Na – WO_4 наименее активна в окислении метана, а селективность по C_2 -продуктам в условиях стационарного катализа снижается в том же порядке, что и длина связи $\text{W}=\text{O}$. В заключении подчеркивается, что полученные результаты относятся к системам, содержащим изолированные группы WO_4 на поверхности β - SiO_2 . При этом вся совокупность литературных данных о системе NaWMn/SiO_2 говорит о присутствии объемных (т.е. регистрируемых методом РФА и наблюдаемых методом электронной микроскопии) частиц оксидных фаз. Кроме того, надежно установлено [136], что система, в состав которой входят все три нанесенные компонента (Na , W и Mn), имеет гораздо более высокую активность и селективность в процессе ОКМ по сравнению с одно- и двухкомпонентными, и что в ней присутствует существенное количество реакционноспособного кислорода, принимающего участие в процессе ОКМ. Факт неаддитивного возрастания количества реакционноспособного кислорода в “трехкомпонентной” системе по отношению к Na – WO_x/SiO_2 и Mn – WO_x/SiO_2 подтверждается и в последующей работе [140] тех же авторов. Таким образом, имеются сомнения в том, что результаты, полученные в работе [139] на систе-

мах WO_x/SiO_2 , Na – WO_x/SiO_2 и Mn – WO_x/SiO_2 , как и на модельных системах Na – WO_x/SiO_2 , изученных в работе [140], могут быть напрямую использованы для прояснения деталей механизма действия “трехкомпонентного” катализатора NaWMn/SiO_2 .

С использованием кинетического метода ТАР (Temporal Analysis of Products) в работе [141] также подтверждается установленное ранее в [137] наличие в катализаторах NaWMn/SiO_2 двух типов реакционноспособного кислорода. Авторы считают, что при температуре, соответствующей процессу ОКМ, один из них – растворенный двухатомный O_2 , второй – атомарный O . Система $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ также содержит активный кислород, но ведет неселективное окисление метана. Высказано мнение, что присутствие марганца в системе NaWMn/SiO_2 способствует диссоциации кислорода и увеличивает общее количество и скорость высвобождения растворенных кислородных частиц. Однако причина возрастания селективности по C_2 -углеводородам при наличии марганца в составе системы остается невыясненной.

На основании исследований с использованием методов термопрограммированной поверхностной реакции (TPSR), *in situ* спектроскопии в диапазонах УФ и видимого света, а также КР утверждается [142], что олигомерные поверхностные участки MnO_x и слабокристаллические частицы Mn – WO_3 и MnWO_4 играют второстепенную роль в процессе ОКМ и, по сути, ведут себя как “центры-наблюдатели”. При этом каталитические свойства приписываются изолированным псевдотетраэдрическим поверхностным центрам WO_4 на носителе SiO_2 , координированным с натрием (Na – WO_4). По мнению авторов, именно они ответственны за активацию обоих реагентов (как метана, так и кислорода) и образование C_2 -продуктов, а выяснение роли марганца в процессе ОКМ требует дополнительного рассмотрения с учетом экспериментальных данных, полученных в условиях реакции.

Роль марганца не обсуждается и в работе [143], где с использованием *in situ* спектроскопии КР, методов термопрограммированного восстановления водородом (ТПВ- H_2) и ТАР показано, что кристаллическая фаза Na_2WO_4 не существует в условиях процесса ОКМ. При плавлении она частично переходит в термостабильные поверхностные центры Na – WO_x . Утверждается, что именно эти центры ответственны как за селективное превращение метана в продукты ОКМ,

так и за образование CO , а расплав Na_2WO_4 отвечает за окисление до CO_2 и ведет окислительное дегидрирование этана в этилен.

Еще одна попытка использовать сочетание экспериментальных и расчетных методов для выяснения механизма действия катализатора NaWMn/SiO_2 предпринята в работе [144]. В рамках предположения о гетеролитической диссоциации метана на активных центрах типа WO_x утверждается, что введение марганца приводит к отравлению поверхностных каталитически активных центров WO_4 и образованию центров WO_5 , в присутствии которых скорость активации связи C-H более низкая. С другой стороны, по данным расчетов методами молекулярной динамики и термодинамики *ab initio*, димерные поверхностные центры Mn_2O_5 более эффективны в активации метана, чем “отравленные” поверхностные центры WO_5 или исходные WO_4 . Однако промежуточные продукты поверхностных реакций, образующиеся в результате активации метана на центрах Mn_2O_5 , более стабильны, чем те, что образуются на W -содержащих центрах, что увеличивает вероятность их дальнейшего окисления до оксидов углерода. Заметим, что вывод об отравлении марганцем центров типа WO_x и образованием им активных и неселективных центров поверхности MnO_x , никак не объясняет высокую эффективность “трехкомпонентного” катализатора NaWMn/SiO_2 в процессе ОКМ и даже находится в противоречии с ней.

В работе [145] вновь была исследована система NaWMn/SiO_2 методами *in situ*. В свежеприготовленном окисленном образце при низкой температуре обнаружены фазы Na_2WO_4 , Mn_2O_3 и кристобалит, а также поверхностные комплексы Na-WO_x . В условиях процесса ОКМ (выше 800°C) снижается содержание фазы Mn_2O_3 ; наблюдается плавление Na_2WO_4 и ее переход в новые поверхностные центры WO_x . При этом отмечается, что поверхностные комплексы MnO_x и Na-WO_x демонстрируют высокую термическую и химическую стабильность. На основании исследования катализатора в стационарном состоянии в ТАР-реакторе и данных о кинетике переходных процессов утверждается, что активными центрами являются W -содержащие формы: при относительно низкой температуре — присутствующие в расплаве Na_2WO_4 , а при более высокой — поверхностные комплексы Na-WO_x . Центрам MnO_x приписывается роль промоторов, способствующих обмену кислородом между газовой

фазой и присутствующими в катализаторе “двухатомной” и “решеточной” формами кислорода.

Наконец, в работе [146] на основании данных, полученных методом ТАР-реактора и в режиме стационарного катализа, делается вывод о том, что активация метана на катализаторе NaWMn/SiO_2 происходит преимущественно за счет короткоживущих переходных поверхностных форм кислорода, идентифицированных как двухатомные (например, O_2^{2-} или O_2^-) и имеющих время жизни 3 с при 800°C . С участием этих частиц протекают конкурирующие процессы образования CO и метильных радикалов. Показано, что концентрация переходных форм кислорода существенно влияет на характеристики процесса ОКМ. Кислород, который характеризуется авторами как решеточный и присутствует в катализаторе в единственной форме (например, O^-), активирует метан в меньшей степени, но исключительно в направлении образования CO_2 . По сути дела, эти данные повторяют результаты, полученные в [136, 137], включая участие одних и тех же форм кислорода в образовании как продуктов ОКМ, так и оксидов углерода, а также величину времени жизни реакционно-способного кислорода. При этом, однако, не делается никаких предположений о роли отдельных компонентов “трехкомпонентной” системы и о причинах существования сильной синергии окислительно-восстановительных и каталитических свойств.

Упомянутые исследования [138–146] и работы ряда других авторов [147–149], посвященные механизму действия систем MWMn/SiO_2 , представляют интерес в связи с использованием высокоинформативных инструментальных и расчетных методов. Тем не менее, к сожалению, они не привели к формированию какой-либо целостной картины и объяснению всех наблюдаемых закономерностей. Причина, по-видимому, заключается в том, что полученные этими методами результаты рассматривались без привязки к функционированию в условиях каталитического процесса и к кинетике протекающих в системе реакций. Соответственно, практически отсутствуют примеры того, как такого рода исследования приводили бы к выработке подходов к повышению эффективности катализаторов рассматриваемого типа.

Попытка преодолеть эту тенденцию была предпринята в наших работах, продолжающих исследования, описанные в упомянутых публикациях [136, 137]. Основное внимание было

сосредоточено на связи химического и фазового состава систем Mn/SiO_2 с протеканием окислительно-восстановительных превращений и кинетическими особенностями процессов окисления ЛА, в первую очередь — метана. Несколько забегаая вперед, можно сформулировать основные результаты выполненных работ:

— определены связь каталитических свойств смешанной оксидной системы $\text{NaWMn}/\text{SiO}_2$ в процессе ОКМ с ее составом и роль отдельных компонентов в ее формировании, установлен механизм их синергетического действия в ходе каталитического процесса;

— выявлен механизм окислительно-восстановительных превращений в активном компоненте катализатора $\text{NaWMn}/\text{SiO}_2$;

— установлены причины влияния носителя на протекание окислительно-восстановительных превращений в активном компоненте и каталитические свойства системы $\text{NaWMn}/\text{SiO}_2$.

На основании полученных данных предложен оригинальный подход к регулированию каталитических свойств изучаемой системы путем обработки предшественников носителя (SiO_2) в среде водных флюидов и продемонстрирована эффективность его использования.

Как уже было сказано выше, в работе [136] установлено наличие двух форм активного связанного кислорода в системе $\text{NaWMn}/\text{SiO}_2$ и различие их реакционной способности в отношении метана, а также сильная корреляция поведения образцов, содержащих все три нанесенных компонента (Na, W, Mn) и их двойные комбинации, в условиях термопрограммированной десорбции кислорода (ТПД- O_2) с их каталитическими свойствами в процессе ОКМ. Эти данные указывали на то, что только одна — относительно короткоживущая — форма активного кислорода участвует в стационарном каталитическом процессе. При этом очевидно, что выделение кислорода в газовую фазу связано с восстановлением (понижением степени окисления) по меньшей мере одного из компонентов оксидной системы. Поскольку для “трехкомпонентной” системы процесс ТПД- O_2 является полностью обратимым [136], процесс поглощения кислорода при реокислении должен быть обусловлен повышением степени окисления того же (или тех же) компонента. Эксперименты, проведенные методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [150], показали, что скорость реокисления после предварительной де-

сорбции кислорода возрастает при повышении температуры в диапазоне 500–575°C, а величины теплоты поглощения кислорода составляют 178–188 кДж/моль O_2 . Эта величина близка к значениям энтальпии присоединения кислорода в процессах окисления Mn_3O_4 до Mn_2O_3 ($\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$, 196 кДж/моль O_2) и Mn_2O_3 до MnO_2 ($\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$, 171 кДж/моль O_2), рассчитанным на основании энтальпий образования соответствующих оксидов. Как данные работ [136, 150], так и цитированные литературные данные указывают на то, что в окисленном состоянии образцы $\text{NaWMn}/\text{SiO}_2$ содержат фазу Mn_2O_3 . Это делает предпочтительным отнесение измеренной величины к переходу $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$. При этом окислительно-восстановительные переходы в оксидных соединениях вольфрама сопровождаются гораздо более высокими значениями энтальпий присоединения/отрыва кислорода (не ниже 500 кДж/моль O_2). Как величины рассчитанных тепловых эффектов, так и данные работы [136] по восстановлению системы $\text{NaWMn}/\text{SiO}_2$ метаном показывают, что восстановлением вольфрама определяется фиксация присутствия второй — сильно связанной — формы активного кислорода, которая не принимает участия в стационарном катализе.

Дополнительную информацию о превращениях в нанесенном компоненте дают результаты, полученные методом РФА *in situ*, т.е. при нагревании систем $\text{NaWMn}/\text{SiO}_2$ и $\text{NaWMn}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в контролируемой атмосфере [151]. Обнаружено, что при нагревании $\text{NaWMn}/\text{SiO}_2$ в атмосфере инертного газа (аргон) уже при температуре ниже точки плавления Na_2WO_4 наблюдается снижение содержания фазы Mn_2O_3 и появляются рефлексы, соответствующие фазе MnWO_4 . Т.е. взаимодействие, приводящее к восстановлению марганца и выделению кислорода, происходит уже между кристаллическими частицами Mn_2O_3 и Na_2WO_4 на поверхности SiO_2 . Выше температуры плавления Na_2WO_4 фаза Mn_2O_3 исчезает полностью. Важно отметить, что в системе с тем же составом нанесенного компонента, но содержащей $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в качестве носителя, аналогичные изменения при нагревании в инертном газе не имеют места: не происходит образования фазы MnWO_4 и отсутствует заметная десорбция кислорода. Кроме того, 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 не наблюдаются. Это указывает на более сильное взаимодействие

Mn-содержащих соединений (в первую очередь, оксидных) с $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корундом) по сравнению с SiO_2 (кristобалитом).

Данные сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) [151] 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 определяется различиями в интенсивности взаимодействия 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 (XVIII) 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.

Важно подчеркнуть, что при прогреве образца 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 (XIX) и образования MnWO_4 на разных носителях. Именно с возможностью протекания этой реакции связана эффективность нанесенного NaWMn-компонента в реакциях ОКМ и ОД этана.

Принципиально важен тот факт, что в переходах $\text{Mn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+}$ ($\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{MnWO}_4$) задействованы все компоненты каталитической системы, т.е. проявляется их синергизм:

- марганец является компонентом, претерпевающим окислительно-восстановительные превращения ($\text{Mn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+}$) в ходе каталитического цикла;

- щелочной металл — в виде вольфрамата в окисленном состоянии и в виде оксида в восстановленном — обеспечивает присутствие в системе расплава, с участием которого происходят основные окислительно-восстановительные превращения;

- вольфрам (в виде вольфрабат-иона WO_4^{2-}) входит в состав расплава (вольфрабат щелочного металла) в окисленном состоянии и обеспечивает связывание марганца в восстановленной форме (MnWO_4);

- в отсутствие щелочного компонента вольфрабат марганца MnWO_4 был бы действительно “инертным” компонентом системы (или “на-

блюдателем”, как это предполагается, например, в [142]), т.к. его реокисление и переход марганца в Mn_2O_3 (замыкание каталитического цикла) невозможны без одновременного связывания вольфрабат-иона;

- оксидный носитель обеспечивает оптимальное распределение в пространстве компонентов системы, принимающих непосредственное участие в каталитическом процессе.

Можно также предположить (прямых доказательств этому нет), что высокая селективность системы NaWMn/ SiO_2 в рассматриваемых процессах (вплоть до 100%-ной при низких конверсиях в ОД этана) обусловлена именно связыванием восстановленной формы марганца в вольфрабат без промежуточного образования Mn_3O_4 , который, как все оксиды переходных металлов со структурой шпинели, имеет высокую активность в глубоком окислении органических веществ. Кроме того, как показывают данные СЭМ-ЭДС [137, 151], “клеообразное вещество”, образующееся при остывании из расплава после десорбции кислорода, содержит марганец. Это может указывать на частичную растворимость марганца в расплаве вольфрамата щелочного металла и на то, что все основные превращения, приводящие к вовлечению кислорода в каталитический процесс (схема 3), происходят именно в расплаве. Такое взаимодействие должно быть гораздо более эффективным, чем реакции с участием компонентов, образующих отдельные твердые частицы на поверхности носителя. Об этом, в частности, свидетельствуют данные ТПД- O_2 [136, 151], подтверждающие, что десорбция кислорода и образование фазы MnWO_4 начинаются до температуры плавления Na_2WO_4 , но резко ускоряются при образовании расплава.

Весьма примечателен вывод о том, что эффективность протекания окислительно-восстановительных превращений в нанесенном “активном” компоненте зависит от интенсивности взаимодействия его составляющих с носителем. Если это так, то подбор оптимального носителя и/или его модифицирование может привести к дополнительному повышению эффективности системы как катализатора. На справедливость такого предположения указывают уже обсуждавшиеся выше литературные данные. Кроме того, сообщается о возможности улучшения показателей систем, содержащих вольфрабат 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 [152, 153]. В этом случае, однако, механизм воздействия носителя на показатели каталитического процесса иной.

В работе [154] исследовано влияние плотности водного флюида в диапазоне $\sim 10^{-3}$ – 0.25 г/см³ на структурирование аморфного силикагеля при 380°C (выше критической точки воды). Обработанные образцы, различающиеся степенью кристалличности, фазовым составом, величиной удельной поверхности, были использованы в качестве носителя в системах NaWMn/SiO₂. Показано, что их эффективность как катализаторов процесса ОКМ снижается с ростом степени кристалличности носителя. Однако обработка силикагеля водным флюидом относительно низкой плотности (<0.05 г/см³) позволяет приготовить катализатор, имеющий более высокие активность и селективность, чем полученный с применением исходного аморфного силикагеля. Т.е. показана принципиальная возможность дальнейшего улучшения каталитических свойств системы NaWMn/SiO₂ путем воздействия на носитель без изменения его химического состава. Помимо значимого практического эффекта, это является косвенным подтверждением сформулированного выше механизма каталитического действия.

4. КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ЛА И ПОДБОР КАТАЛИЗАТОРОВ

Как уже отмечалось выше, общий механизм образования продуктов окисления алканов C₁–C₃ (ЛА) в присутствии оксидных катализаторов представляет собой совокупность большого числа элементарных стадий, протекающих как с участием активных центров катализатора, так и в объеме газовой фазы. По этой причине первое описание, например, кинетики процесса ОКМ на катализаторе PbO/Al₂O₃ без учета гомогенной составляющей следует признать неудачным — были получены кинетические параметры, не имеющие физического смысла [155]. Имели место попытки построить описания такого рода и в случае кинетики процесса ОКМ в присутствии катализатора NaWMn/SiO₂ (см., например, [156]). Их можно использовать для оптимизации процесса в относительно узком диапазоне изменения параметров, однако они совершенно непригодны для решения вопросов о механизме образования продуктов и каталитического

действия. С другой стороны, как уже указывалось, для построения детальных кинетических моделей гетерогенно-гомогенного процесса необходимо знание величин констант скорости взаимодействия всех участвующих в реакции частиц газовой фазы с поверхностными активными центрами в различных состояниях. Эти величины доступны для экспериментального определения лишь в исключительных случаях и, как правило, оцениваются косвенно — в лучшем случае на основе термохимических данных (при наличии таковых) и модельных представлений о величинах стерических факторов [17–22].

С точки зрения построения кинетических моделей для разных катализаторов ситуация существенно упрощается тем, что, несмотря на различия в свойствах их активных центров и, соответственно, величин кинетических параметров гетерогенных стадий, все эти процессы протекают однотипно. Таким образом, общая структура кинетической модели не претерпевает изменений при переходе от одного катализатора к другому. Само собой разумеется, что на величины констант гомогенных стадий свойства активных центров катализатора вообще не влияют, поэтому неизменными остаются и величины кинетических параметров значительного числа входящих в модель стадий. Далее, поскольку большинство наиболее эффективных катализаторов рассматриваемых процессов представляют собой оксиды с относительно низкой удельной поверхностью (как правило, не выше 10–15 м²/г), можно рассматривать их активные центры как равнодоступные для частиц газовой фазы и моделировать процесс в квазигомогенном приближении, которое дает весьма удовлетворительные результаты с точки зрения описания наиболее значимых закономерностей, например, распределения продуктов в зависимости от глубины превращения [21, 31, 84], и даже весьма сложных эффектов сопряжения, возникающих при окислении смесей углеводородов [157, 158].

Имеются два различных подхода к предсказанию кинетического поведения и, в конечном итоге, эффективности катализаторов ОКМ. Один из них предполагает использование термохимической информации (измеряемых экспериментально величин $D_{[O]}$ и $E_{[O-H]}$, см. выше) и поверхностной концентрации активных центров [17, 18]. В рамках второго оперируют так называемыми “дескрипторами” [22, 159–161], которые, по сути дела, могут также быть сведены к термохимическим характеристикам активных

центров и их взаимодействию с молекулами метана и кислорода.

Кроме того, известны попытки построить кинетическое описание процесса ОКМ исходя из “первопринципов” и расчета кинетических параметров квантово-химическими методами, например, на основе теории функционала плотности (DFT), которые пока, однако, ограничиваются единичными примерами простейших систем типа MgO (см., например, [162]).

На данном этапе, по-видимому, можно утверждать, что, несмотря на попытки привлечь кинетические данные к подбору и дизайну катализаторов для процессов окисления ЛА, в частности – ОКМ [22, 161], они в гораздо большей степени могут способствовать оптимизации процесса с использованием уже существующих катализаторов на основе решения прямой кинетической задачи. Предсказание состава и методов синтеза каталитических систем, обладающих повышенной активностью и особенно селективностью на основе оптимальных величин кинетических параметров, по-видимому, пока еще дело будущего. С точки зрения оптимизации каталитических свойств значительно более перспективным представляется раскрытие основных черт механизма каталитического действия, способного наметить пути совершенствования катализаторов.

5. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Представления о механизме каталитического действия, несомненно, являются одним из важнейших инструментов при подборе и оптимизации катализаторов для практически важных процессов. Раскрытие основных черт этого механизма само по себе требует обоснованного подхода. Анализ развития представлений о механизме процессов ОКМ и ОД легких алканов в целом показывает, что “рациональная” стратегия (в терминах [3]) в рамках схемы 2 оказалась весьма эффективной. На основании наблюдения общих закономерностей и данных об образовании свободных радикалов при взаимодействии метана, этана и/или реакционной смеси метан–воздух с катализаторами ОКМ (этап 1) была сформулирована гипотеза о гетерогенно-гомогенном характере образования продуктов окисления. Она позволила составить и проанализировать кинетические модели, которые отражают главным образом “углеводородную” часть общей схемы каталитического процесса,

представленной на схеме 3. Необходимые для наполнения этих моделей сведения о “кислородной” части схемы и величины кинетических параметров составляющих ее стадий были также получены на основании анализа данных независимых экспериментов (“предварительных”), в первую очередь – калориметрических [81].

На данный момент почти все основные кинетические закономерности процесса ОКМ могут быть описаны в рамках предложенных моделей. Однако еще не пришло время для того, чтобы с уверенностью говорить о том, что достигнуто полное понимание механизма процесса в целом. Так, даже в случае наиболее эффективного на данный момент катализатора ОКМ – системы NaWMn/SiO₂ – можно только утверждать, что выяснены функции компонентов системы и их свойства, обеспечивающие ее эффективное функционирование в каталитическом процессе. Тем не менее, нет еще ответов на очень многие важные вопросы. Например, в какой степени полученные данные о механизме окислительно-восстановительных превращений в нанесенном компоненте системы NaWMn/SiO₂ можно распространить на аналогичную систему, столь же эффективную, но содержащую церий вместо марганца? Или как объяснить сильный позитивный эффект введения воды в реакционную смесь, впервые обнаруженный в [163, 164] и проявляющийся в резком возрастании скорости процесса ОКМ и селективности? Позднее было показано [165], что этот эффект обратим и специфичен именно для системы NaWMn/SiO₂; он не наблюдается в случае других модельных катализаторов ОКМ – Pb/Al₂O₃ и La/MgO. Делается вывод о том, что сильное стимулирующее воздействие воды обусловлено модифицированием поверхности катализатора, специфическим именно для системы NaWMn/SiO₂. Такое заключение приобретает особое значение в свете полученных впоследствии данных о механизме окислительно-восстановительных превращений в нанесенном компоненте этой системы и сильном влиянии взаимодействия расплава с поверхностью носителя на их эффективность. Однако существуют и альтернативные мнения относительно происхождения этого эффекта [149, 166–173]. Нет сомнений в том, что его объяснение возможно только при дальнейшем более глубоком раскрытии механизма каталитического действия системы NaWMn/SiO₂.

В целом, возвращаясь к обсуждению стратегий изучения механизмов каталитического

действия и признавая плодотворность “рационального” подхода (в терминах [3]), приходится признать, что эксперимент, обозначенный как этап 4 в схеме 2, может вновь оказаться “предварительным”. А сформулированные в какой-то момент представления о механизме — гипотезой, требующей нового анализа и экспериментальной проверки. Это естественный процесс углубления в суть изучаемых сложных явлений, лежащих в основе каталитических превращений и им сопутствующих.

Можно констатировать, что за десятилетия интенсивного изучения системы $M(Na)WMn/SiO_2$ накоплен внушительный массив данных как о ее каталитических свойствах, так и о структурных особенностях, полученных с использованием современных физико-химических методов исследования. При этом можно утверждать, что только те результаты, которые соответствуют реакционной способности системы по отношению к реагентам — углеводородам и кислороду — и наблюдаемым закономерностям каталитического процесса, должны учитываться при установлении механизма каталитического действия.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-00360, <https://rscf.ru/project/23-13-00360/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Темкин О.Н., Брук Л.Г., Зейгарник А.В. Некоторые аспекты стратегии изучения механизмов и построения кинетических моделей каталитических реакций // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. № 3. С. 445.
2. Зейгарник А.В., Брук Л.Г., Темкин О.Н., Лихолобов В.А., Майер Л.И. Исследование механизмов реакций с использованием компьютерных программ // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 2. С. 125.
3. Брук Л.Г., Зейгарник А.В., Темкин О.Н., Вальдес-Перес Р.Е. Методы выдвижения гипотез о механизмах сложных реакций. Учебное пособие. Москва: МИТХТ, 1999. 90 с.
4. Темкин О.Н., Зейгарник А.В., Кузьмин А.Е., Брук Л.Г., Сливинский Е.В. Построение реакционный сетей гетерогенных каталитических реакций: синтез Фишера-Тропша и родственные реакции // Изв. АН, сер. хим. 2002. № 1. С. 1.
5. Темкин О.Н. Гомогенный металлокомплексный катализ: кинетические аспекты. Москва: Академкнига, 2008. 918 с.
6. Dumesic J.A., Rudd D.F., Aparicio L.M., Rekoske J.E., Treviño A.A. The microkinetics of heterogeneous catalysis. ACS Professional Reference Book. American Chemical Society. Washington, DC, 1993. 315 p.
7. Aghalayam P., Park Y.K., Vlachos D.G. Construction and optimization of complex surface-reaction mechanisms. // AIChE J. 2000. V. 46. P. 102017.
8. Filot I.A.W. Introduction to microkinetic modeling. Technische Universiteit Eindhoven, 2018. 217 p.
9. Goldsmith C.F., West R.H. Automatic generation of microkinetic mechanisms for heterogeneous catalysis. // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. P. 189970.
10. Boudart M. From the century of the rate equation to the century of the rate constants: a revolution in catalytic kinetics and assisted catalyst design. // Catal. Lett. 2000. V. 65. № 1. P. 31.
11. Driscoll D.J., Campbell K.D., Lunsford J.H. Surface-generated gas-phase radicals: formation, detection and role in catalysis // Adv. Catal. 1987. V. 35. P. 139.
12. Синева М.Ю., Корчак В.Н., Крылов О.В. Механизм парциального окисления метана // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 1. С. 38.
13. Methane conversion by oxidative processes. Fundamental and engineering aspects / Ed. E.E. Wolf. New York: Springer, 1992. 548 p.
14. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. Москва: Наука, 1998. 369 с.
15. Zanthoff H., Baerns M. Oxidative Coupling of Methane in the Gas Phase. Kinetic Simulation and Experimental Verification // Ind. Eng. Chem. Res. 1990. V. 29. № 1. P. 2.
16. McCarthy J.G., McEwen A.B., Quinlan M.A. Models of the direct catalytic partial oxidation of light alkanes // Stud. Surf. Sci. Catal. 1990. V. 55. P. 405.
17. Sinev M.Yu. Elementary steps of radical-surface interactions in oxidative coupling of methane // Catal. Today. 1992. V. 13. № 4. P. 561.
18. Sinev M.Yu. Kinetic modeling of heterogeneous-homogeneous radical processes of low paraffins partial oxidation // Catal. Today. 1995. V. 24. № 3. P. 389.
19. Martin G.A., Mirodatos C. Surface chemistry in the oxidative coupling of methane // Fuel Proc. Technol. 1995. V. 42. № 2–3. P. 179.
20. Sinev M.Y. Free radicals in catalytic oxidation of light alkanes: kinetic and thermochemical aspects // J. Catal. 2003. V. 216. № 1–2. P. 468.
21. Sinev M., Arutyunov V., Romanets A. Kinetic models of C_1 – C_4 alkane oxidation as applied to processing of hydrocarbon gases: principles, approaches and developments // Adv. Chem. Eng. 2007. V. 32. P. 167.
22. Thybaut J.W., Sun J., Olivier L., Van Veen A.C., Mirodatos C., Marin G.B. Catalyst design based on mi-

- crokinetic models: oxidative coupling of methane. // Catal. Today. 2011. V. 159. P. 129.
23. *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 // J. Catal. 1978. V. 52. № 1. P. 116.
 24. *Keller G.E., Bhasin M.M.* Synthesis of ethylene via oxidative coupling of methane: I. Determination of active catalysts // J. Catal. 1982. V. 73. № 1. P. 9.
 25. *Lunsford J.H.* The catalytic oxidative coupling of methane // Angew. Chem. Int. Ed. 1995. V. 34. № 9. P. 970.
 26. *Синев М.Ю., Марголис Л.Я., Корчак В.Н.* Гетерогенные реакции свободных радикалов в процессах окисления // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 4. С. 373.
 27. *Voskresenskaya E.N., Roguleva V.G., Anshits A.G.* Oxidant activation over structural defects of oxide catalysts in oxidative methane coupling // Catal. Rev. Sci. Eng. 1995. V. 37. № 1. P. 101.
 28. *Schuurman Y., Mirodatos C.* Uses of transient kinetics for methane activation studies // Appl. Catal. A: Gen. 1997. V. 151. № 1. P. 305.
 29. *Centi G., Cavani F., Trifirò F.* Selective oxidation by heterogeneous catalysis. New York: Springer, 2001. 505 p.
 30. *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.
 31. *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 // J. Natur. Gas Chem. 2009. V. 18. № 3. P. 273.
 32. *Cavani F., Trifirò F.* Partial oxidation of C₂ to C₄ paraffins // Basic principles in applied catalysis / Ed. M. Baerns. Berlin: Springer-Verlag, 2004. P. 19.
 33. *Centi G., Trifirò F., Ebner J.R., Franchetti V.M.* Mechanistic aspects of maleic anhydride synthesis from C₄ hydrocarbons over phosphorus vanadium oxide // Chem. Rev. 1988. V. 88. № 1. P. 55.
 34. *Lin M.M.* Selective oxidation of propane to acrylic acid with molecular oxygen // Appl. Catal. A: Gen. 2001. V. 207. № 1–2. P. 1.
 35. *Бычков В.Ю., Синев М.Ю., Корчак В.Н., Антекарь Е.Л., Крылов О.В.* Исследование взаимодействий метана с системами на основе оксидов V, Mo и W методом сканирующей калориметрии // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 5. С. 1190.
 36. *Ruth K., Kieffer R., Burch R.* Mo–V–Nb oxide catalysts for the partial oxidation of ethane: I. Preparation and structural characterization // J. Catal. 1998. V. 175. № 1. P. 16.
 37. *Tessier L., Bordes E., Gubelmann-Bonneau M.* Active specie on vanadium-containing catalysts for the selective oxidation of ethane to acetic acid // Catal. Today. 1995. V. 24. № 3. P. 335.
 38. *Ломоносов В.И., Синев М.Ю.* Механизм и кинетика процесса окислительной конденсации метана // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 5. С. 652.
 39. *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.
 40. *Driscoll D.J., Martir W., Wang J.X., Lunsford J.H.* Formation of gas-phase methyl radicals over magnesium oxide // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 1. P. 58.
 41. *Driscoll D.J., Lunsford J.H.* Gas-phase radical formation during the reactions of methane, ethane, ethylene, and propylene over selected oxide catalysts // J. Phys. Chem.. 1985. V. 89. № 21. P. 4415.
 42. *Otsuka K., Jinno K., Morikawa A.* The catalysts active and selective in oxidative coupling of methane // Chem. Lett. 1985. V. 14. № 4. P. 499.
 43. *Lin C.H., Campbell K.D., Wang J.X., Lunsford J.H.* Oxidative dimerization of methane over lanthanum oxide // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 4. P. 534.
 44. *Otsuka K., Jinno K., Morikawa A.* Active and selective catalysts for the synthesis of C₂H₄ and C₂H₆ via oxidative coupling of methane // J. Catal. 1986. V. 100. № 2. P. 353.
 45. *Choudhary V.R., Chaudhari S.T., Rajput A.M., Rane V.H.* Oxidative coupling of methane to C₂-hydrocarbons over La-promoted MgO catalysts // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1989. V. 9. P. 555.
 46. *Choudhary V.R., Chaudhari S.T., Rajput A.M., Rane V.H.* Oxidative coupling of methane to C₂-hydrocarbons over La-promoted CaO catalysts // Catal. Lett. 1989. V. 3. № 1. P. 85.
 47. *Синев 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.
 48. *Filkova D.G., Petrov L.A., Sinev M.Y., Tyulenin Y.P.* Effect of the method of preparation of Nd₂O₃–MgO catalyst on its efficiency in the reaction of oxidative coupling of methane // Catal. Lett. 1992. V. 13. № 4. P. 323.
 49. *Lee S.H., Jung D.W., Kim J.B., Kim Y.R.* Effect of alervalent cation-doping on catalytic activity of neodymium sesquioxide for oxidative coupling of methane // Appl. Catal. A: Gen. 1997. V. 164. № 1–2. P. 159.
 50. *Burrows A., Kiely C.J., Hargreaves J.S.J., Joyner R.W., Hutchings G.J., Sinev M.Y., Tulenine Y.P.* Structure/function relationships in MgO-doped Nd₂O₃ catalysts for the methane coupling reaction // J. Catal. 1998. V. 173. № 2. P. 383.
 51. *Gayko G., Wolf D., Kondratenko E.V., Baerns M.* Interaction of oxygen with pure and SrO-doped

- Nd₂O₃ catalysts for the oxidative coupling of methane: study of work function changes // *J. Catal.* 1998. V. 178. № 2. P. 441.
52. Дедов А.Г., Локтев А.С., Менищikov В.А., Пархоменко В.А., Тельпуховская Н.О., Мусеев И.И. Лантан-цериевые катализаторы для окислительной димеризации метана в автотермическом режиме // *Химическая технология*. 2006. Т. 7. № 4. С. 5.
53. 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 // *Appl. Catal. A: Gen.* 2010. V. 375. № 1. P. 172.
54. 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 SrTiO₃ and Sr₂TiO₄: influence of surface composition and microstructure // *Appl. Catal. A: Gen.* 2014. V. 485. P. 10.
55. Иванова Ю.А., Петров Р.В., Решетников С.И., Исупова Л.А. Исследование окислительной конденсации метана на Sr₂TiO₄ катализаторах: влияние методов приготовления // *Вестник Томского государственного университета. Химия*. 2017. № 8. С. 38.
56. C.A. Jones, J.A. Sofranko. Pat. 4499322 US, 1985.
57. Миначев Х.М., Усачев Н.Я., Ходаков Ю.С., Удун В.Н., Макаров П.А. Марганцевые катализаторы окислительной конденсации метана с добавками солей щелочных и щелочноземельных металлов // *Изв. АН СССР, сер. хим.* 1987. № 9. С. 2124.
58. Sofranko J.A., Leonard J.J., Jones C.A. The oxidative conversion of methane to higher hydrocarbons // *J. Catal.* 1987. V. 103. № 2. P. 302.
59. Jones C.A., Leonard J.J., Sofranko J.A. The oxidative conversion of methane to higher hydrocarbons over alkali-promoted MnSiO₂ // *J. Catal.* 1987. V. 103. № 2. P. 311.
60. 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 // *Catal. Today*. 1988. V. 3. № 2–3. P. 127.
61. 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 // *Catal. Today*. 1992. V. 13. № 4. P. 565.
62. Fang X.P., Li S.B., Lin J.Z., Gu J., Yang D. // *China J. Mol. Catal.* 1992. V. 6. P. 255.
63. Fang X.P., Li S.B., Lin J.Z., Chu Y.L. Oxidative coupling of methane on W-Mn catalysts // *China J. Mol. Catal.* 1992. V. 6. P. 427.
64. 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 // *J. Natur. Gas Chem.* 2012. V. 21. P. 534.
65. Aika K., Lunsford J.H. Surface reactions of oxygen ions. 1. Dehydrogenation of alkanes by oxygen (1–) ions on magnesium oxide // *J. Phys. Chem.* 1977. V. 81. № 14. P. 1393.
66. 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 // *J. Catal.* 1997. V. 167. № 1. P. 77.
67. Синеv М.Ю., Корчак В.Н., Крылов О.В. Высокоэффективное образование этана при восстановлении BaO₂ метаном // *Кинетика и катализ*. 1986. Т. 27. № 5. С. 1274.
68. Otsuka K., Murakami Y., Wada Y., Said A.A., Morikawa A. Oxidative couplings of methane, ethane, and propane with sodium peroxide at low temperatures // *J. Catal.* 1990. V. 121. № 1. P. 122.
69. 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.
70. Mestl G., Knozinger H., Lunsford J.H. High temperature in situ raman spectroscopy of working oxidative coupling catalysts // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1993. V. 97. № 3. P. 319.
71. Pacheco J.G., Eon J.G., Schmal M. Oxidative coupling of methane on Ce/Na/CaO catalysts // *Catal. Lett.* 2000. V. 68. № 3–4. P. 197.
72. Palmer M.S., Neurock M., Olken M.M. Periodic density functional theory study of the dissociative adsorption of molecular oxygen over La₂O₃ // *J. Phys. Chem B*. 2002. V. 106. № 25. P. 6543.
73. Palmer M.S., Neurock M., Olken M.M. Periodic density functional theory study of methane activation over La₂O₃: activity of O^{2–}, O[–], O₂^{2–}, oxygen point defect, and Sr²⁺-doped surface sites // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. № 28. P. 8452.
74. Hinsin W., Bytyn W., Baerns M. Oxidative dehydrogenation and coupling of methane // 8th International Congress on Catalysis. Vol. 3. Weinheim: Verlag Chemie, 1984. P. 581.
75. Синеv М.Ю., Воробьева Г.А., Корчак В.Н. Закономерности окислительной конденсации метана на нанесенных PbO/γ-Al₂O₃ катализаторах // *Кинетика и катализ*. 1986. Т. 27. № 5. С. 1164.
76. Harris K.D.M., Ueda W., Thomas J.M., Smith G.W. Cs₂Bi₁₀Ca₆Cl₁₂O₁₆: a new type of catalyst for selective oxidation derived from bismuth oxychloride // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1988. V. 27. № 10. P. 1364.
77. Ueda W., Thomas J.M. Bismuth-rich layered solids as catalysts for the oxidation of methane to higher hydrocarbons // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988. V. 17. P. 1148.
78. 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 // *Catal. Lett.* 1989. V. 3. № 3. P. 247.

79. Gaffney A.M., Jones C.A., Leonard J.J., Sofranko J.A. Oxidative coupling of methane over sodium promoted praseodymium oxide // *J. Catal.* 1988. V. 114. № 2. P. 422.
80. Kaliaguine S.L., Shelimov B.N., Kazansky V.B. Reactions of methane and ethane with hole centers O(–) // *J. Catal.* 1978. V. 55. № 3. P. 384.
81. 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.
82. 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.
83. 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 // *Catal. Today.* 2009. V. 145. № 1–2. P. 19.
84. Sinev M.Y. Modeling of oxidative transformations of light alkanes over heterogeneous catalysts // *Rus. J. Phys. Chem. B.* 2007. V. 1. № 4. P. 412.
85. 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.
86. Mitchell H.L., Waghorne R.H. 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. Pat. 4205194A US, 1980.
87. Fang T., Yeh C. Interactions of methane with ThO₂/SiO₂ surface at 1073 K // *J. Catal.* 1981. V. 69. № 1. P. 227.
88. Mars P., van Krevelen D.W. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts // *Chem. Eng. Sci.* 1954. V. 3. S. 1. P. 41.
89. Синев М.Ю., Корчак В.Н., Крылов О.В. Кинетика окислительной конденсации метана в присутствии катализатора 40% PbO/Al₂O₃. I. Кинетика окисления метана // *Кинетика и катализ.* 1989. Т. 30. № 4. С. 855.
90. Синев М.Ю., Корчак В.Н., Крылов О.В. Кинетика окислительной конденсации метана в присутствии катализатора 40% PbO/Al₂O₃. II. Кинетика окисления этана и этилена // *Кинетика и катализ.* 1989. Т. 30. № 4. С. 860.
91. 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.
92. 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. L.S. Fan. Cambridge: Cambridge University Press, 2017. P. 172.
93. 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.
94. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. Москва: Химия, 1968. 472 с.
95. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений. Ленинград: Химия, 1983. 392 с.
96. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. Киев: Наукова думка, 1977. 359 с.
97. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. Москва: Наука, 1986. 304 с.
98. Arndt S., Otremba T., Simon U., Yildiz M., Schomäcker R. Mn-Na₂WO₄/SiO₂ as catalyst for the oxidative coupling of methane. What is really known? // *Appl. Catal. A: Gen.* 2012. V. 425–426. P. 53.
99. Yildiz M., Simon U., Otremba T., Aksu Y., Kailasam K., Thomas A., Schomäcker R., Arndt S. Support material variation for the Mn_xO_y-Na₂WO₄/SiO₂ catalyst // *Catal. Today.* 2014. V. 228. P. 5.
100. 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-Na₂WO₄/SiO₂ for the oxidative coupling of methane using an ordered mesoporous silica support // *Chem. Commun.* 2014. V. 50. № 92. P. 14440.
101. Godini H.R., Gili A., Görke O., Arndt S., Simon U., Thomas A., Schomäcker R., Wozny G. Sol-gel method for synthesis of Mn-Na₂WO₄/SiO₂ catalyst for methane oxidative coupling // *Catal. Today.* 2014. V. 236. Part A. P. 12.
102. 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-Na₂WO₄/SiO₂ // *Appl. Catal. A: Gen.* 2016. V. 525. P. 168.
103. Colmenares M.G., Simon U., Yildiz M., Arndt S., Schomäcker R., Thomas A., Rosowski F., Gurlo A., Görke O. Oxidative coupling of methane on the Na₂WO₄-Mn_xO_y catalyst supported on ordered mesoporous silica: COK-12 as an inexpensive alternative to SBA-15 // *Catal. Commun.* 2016. V. 85. P. 75.
104. Fleischer V., Littlewood P., Parishan S., Schomäcker R. Chemical looping as reactor concept for the oxidative coupling of methane over a Na₂WO₄/Mn/SiO₂ catalyst // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 306. P. 646.
105. 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 // *J. Catal.* 2018. V. 360. P. 102.
106. 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 // *Catal. Today.* 2018. V. 311. P. 40.
107. 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 // *Catal. Lett.* 2018. V. 148. № 6. P. 1659.
108. 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 // *Catal. Today.* 2014. V. 228. P. 212.
109. 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 // *J. Natur. Gas Chem.* 2012. V. 21. № 5. P. 534.
110. 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 // *Catal. Sci. Technol.* 2015. V. 5. № 2. P. 942.
111. 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 // *Chem. Eng. Res. Design.* 2021. V. 172. P. 84.
112. 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 $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ at mini-plant scale // *Chemie-Ingenieur-Technik.* 2022. V. 94. № 5. P. 791.
113. 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.
114. 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 // *Chem. Eng. J.* 2015. V. 281. P. 678.
115. Тюняев А.А., Нипан Г.Д., Кольцова Т.Н., Локтев А.С., Кецко В.А., Дедов А.Г., Моисеев И.И. Полиморфные ОДМ-катализаторы $\text{Mn}/\text{W}/\text{Na}(\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs})/\text{SiO}_2$ // *Журнал неорганической химии.* 2009. Т. 54. № 5. С. 723.
116. 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 $\text{LiMnW}/\text{SiO}_2$ // *Теоретические основы химической технологии.* 2010. Т. 44. № 1. С. 3.
117. 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 // *Appl. Catal. A: Gen.* 2011. V. 406. № 1–2. P. 1.
118. Нипан Г.Д., Локтев А.С., Пархоменко К.В., Голиков С.Д., Геращенко М.В., Дедов А.Г., Моисеев И.И. Особенности фазовых превращений в композициях $\text{Li}/\text{W}/\text{Mn}/\text{SiO}_2$ при воздействии метан-кислородной и водород-воздушной смесей // *Журнал неорганической химии.* 2013. Т. 58. № 8. С. 999.
119. 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 // *Докл. АН.* 2013. Т. 448. № 5. С. 551.
120. 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 // *Докл. АН.* 2014. Т. 455. № 6. С. 661.
121. 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 композиций $\text{Li}(\text{Na})/\text{W}/\text{Mn}/\text{SiO}_2$ – катализаторов окислительной конденсации метана // *Неорганические материалы.* 2014. Т. 50. № 9. С. 988.
122. Нипан Г.Д. Фазовые состояния композиций $\text{Na}/\text{W}/\text{Mn}/\text{SiO}_2$ при температурах каталитической окислительной конденсации метана // *Неорганические материалы.* 2014. Т. 50. № 10. С. 1096.
123. 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.
124. 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 композиционных материалов Li-W-Mn-O-SiO_2 // *Нефтехимия.* 2015. Т. 55. № 2. С. 171.
125. 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 // *Rus. J. Inorg. chem.* 2016. Т. 61. № 14. С. 1689.
126. Нипан Г.Д. Фазовые превращения с участием расплавов в композициях-катализаторах $\text{Li}(\text{Na}, \text{K}, \text{R-})$

- b,Cs)/W/Mn/SiO₂ // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 6. С. 563.
127. Нипан Г.Д. Специфика фазовых превращений в композите-катализаторе K/W/Mn/SiO₂ // Неорганические материалы. 2018. Т. 54. № 1. С. 104.
 128. Нипан Г.Д. Фазовые равновесия в системе Li–W–Mn–O // Неорганические материалы. 2018. Т. 54. № 9. С. 943.
 129. Нипан Г.Д., Локтев А.С., Дедов А.Г., Мусеев И.И. Изовалентные замещения в композите-катализаторе Na/W/Mn/SiO₂ // Неорганические материалы. 2019. Т. 64. № 9. С. 933.
 130. Polyakova I.G. The main silica phases and some of their properties // Glass: selected properties and crystallization / Ed. J.W.P. Schmelzer. Berlin–Boston: De Gruyter, 2014. P. 197.
 131. Hou S., Cao Y., Xiong W., Liu H., Kou Y. Site requirements for the oxidative coupling of methane on SiO₂-supported Mn catalysts // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. V. 45. № 21. P. 7077.
 132. Hou S., Cao Y., Xiong W., Liu H., Kou Y. In situ study on sodium salt-modified Mn SiO₂ catalysts for the oxidative coupling of methane // Chin. J. Catal. 2006. V. 27. № 7. P. 553.
 133. Mahmoodi S., Ehsani M.R., Ghoreisi S.M. Effect of promoter in the oxidative coupling of methane over synthesized Mn/SiO₂ nanocatalysts via incipient wetness impregnation // J. Ind. Eng. Chem. 2010. V. 16. № 6. P. 923.
 134. Palermo A., Varquez J.P.H., Lambert R.M. New efficient catalysts for the oxidative coupling of methane // Catal. Lett. 2000. V. 68. № 3–4. P. 191.
 135. Ji S., Xiao T., Li S., Chou L., Zhang B., Xu C., Hou R., York A.P.E., Green M.L.H. Surface WO₄ tetrahedron: the essence of the oxidative coupling of methane over M–W–Mn/SiO₂ catalysts // J. Catal. 2003. V. 220. № 1. P. 47.
 136. Gordienko Y., Usmanov T., Bychkov V., Lomonosov V., Fattakhova Z., Tulenin Y., Shashkin D., Sinev M. Oxygen availability and catalytic performance of NaWMn/SiO₂ mixed oxide and its components in oxidative coupling of methane // Catal. Today. 2016. V. 278. № 1. P. 127.
 137. 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 // Catal. Today. 2019. V. 333. № 1. P. 36.
 138. 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 Catal. 2019. V. 9. № 7. P. 5912.
 139. Kiani D., Sourav S., Taifan W., Calatayud M., Tielens F., Wachs I.E., Baltrusaitis J. Existence and properties of isolated catalytic sites on the surface of b-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 Catal. 2020. V. 10. № 8. P. 4580.
 140. 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) // Catal. Sci. Technol. 2020. V. 10. № 10. P. 3334.
 141. 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 Catal. 2021. V. 11. № 16. P. 10288.
 142. 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 Catal. 2021. V. 11. № 16. P. 10131.
 143. 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 // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. № 39. P. 21502.
 144. 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 // Chem. Sci. 2021. V. 12. № 42. P. 14143.
 145. Sourav S., Kiani D., Wang Y., Baltrusaitis J., Fushimi R.R., Wachs I.E. Molecular structure and catalytic promotional effect of Mn on supported Na₂WO₄/SiO₂ catalysts for oxidative coupling of methane (OCM) reaction // Catal. Today. 2022. V. 416. P. 113837.
 146. 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 Catal. 2022. V. 12. № 19. P. 11886.
 147. 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 Catal. 2021. V. 11. № 22. P. 14237.
 148. 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 Catal. 2022. V. 12. № 24. P. 15361.
 149. 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 Catal. 2022. V. 12. № 2. P. 1298.

150. 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.
151. 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.
152. 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 // J. Catal. 2021. V. 400. P. 372.
153. Sun W., Zhao G., Gao Y., Si J., Liu Y., Lu Y. An oxygen carrier catalyst toward efficient chemical looping-oxidative coupling of methane // Appl. Catal. B: Environ. 2022. V. 304. P. 120948.
154. 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.
155. Hinsien W., Bytyn W., Baerns M. Oxidative dehydrogenation and coupling of methane. In Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis, Berlin (West), 1984. Vol. III. Weinheim: Verlag Chemie, 1985. P. 581.
156. Tiemersma T.P., Tuinier M.J., Gallucci F., Kuipers J.A.M., van Sint Annaland M. A kinetics study for the oxidative coupling of methane on a Mn/Na₂WO₄/SiO₂ catalyst // Appl. Catal. A: Gen. 2012. V. 433–434. P. 96.
157. Ломоносов В.И., Усманов Т.Р., Синева М.Ю., Антоноук С.Н. Эффекты сопряжения при окислении этана в условиях реакции окислительной конденсации метана // Вестник МИТХТ. 2014. Т. 9. № 6. С. 55.
158. Lomonosov V., Gordienko Y., Ponomareva E., Sinev M. Kinetic conjugation effects in oxidation of C₁-C₂ hydrocarbons // Chem. Eng. J. 2019. V. 370. P. 1210.
159. Sun J., Thybaut J.W., Marin G.B. Microkinetics of methane oxidative coupling // Catal. Today. 2008. V. 137. P. 90.
160. Alexiadis V.I., Thybaut J.W., Kechagiopoulos P., Chaar M., Van Veen A., Muhler M., Marin G.B. Oxidative coupling of methane: catalytic behaviour assessment via comprehensive microkinetic modeling // Appl. Catal. B: Environ. 2014. V. 150. P. 496.
161. Alexiadis V.I., Chaar M., van Veen A., Muhler M., Thybaut J.W., Marin G.B. Quantitative screening of an extended oxidative coupling of methane catalyst library // Applied Catalysis B: Environmental. 2016. V. 199. P. 252–259.
162. Ishikawa A., Tateyama Y. A first-principles microkinetics for homogeneous-heterogeneous reactions: application to oxidative coupling of methane catalyzed by magnesium oxide // ACS Catal. 2021. V. 11. P. 2691.
163. Takanabe K., Iglesia E. Rate and selectivity enhancements mediated by OH radicals in the oxidative coupling of methane catalyzed by Mn/Na₂WO₄/SiO₂ // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. № 40. P. 7689.
164. Takanabe K., Iglesia E. Mechanistic aspects and reaction pathways for oxidative coupling of methane on Mn/Na₂WO₄/SiO₂ Catalysts // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. № 23. P. 10131.
165. Lomonosov V., Gordienko Y., Sinev M. Effect of water on methane and ethane oxidation in the conditions of oxidative coupling of methane over model catalysts. // Top. Catal. 2013. V. 56. P. 1858.
166. Liang Y., Li Z., Nouridine M., Shahid S., Takanabe K. Methane coupling reaction in an oxy-steam stream through an OH radical pathway by using supported alkali metal catalysts // ChemCatChem. 2014. V. 6. № 5. P. 1245.
167. Takanabe K., Khan A.M., Tang Y., Nguyen L., Ziani A., Jacobs B.W., Tao F.F. Integrated in situ characterization of a molten salt catalyst surface: evidence of sodium peroxide and hydroxyl radical formation // Angew. Chem. 2017. V. 129. № 35. P. 10539.
168. Aydin Z., Kondratenko V.A., Lund H., Bartling S., Kreyenschulte C.R., Linke D., Kondratenko E.V. Revisiting activity- and selectivity-enhancing effects of water in the oxidative coupling of methane over MnO_x-Na₂WO₄/SiO₂ and proving for other materials // ACS Catal. 2020. V. 10. № 15. P. 8751.
169. Aydin Z., Zanina A., Kondratenko V., Eckelt R., Bartling S., Lund H., Rockstroh N., Kreyenschulte C., Linke D., Kondratenko E. Elucidating the effects of individual components in K_xMnO_y/SiO₂ and water on selectivity enhancement in the oxidative coupling of methane // Catal. Sci. Technol. 2021. V. 11. № 17. P. 5827.
170. Zanina A., Kondratenko V., Lund H., Li J., Chen J., Li Y., Jiang G., Kondratenko E. 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 Catal. 2022. V. 12. P. 15361.
171. Zanina A., Kondratenko V., Makhmutov D., Lund H., Li J., Chen J., Li Y., Jiang G., Kondratenko E. Elucidating the role of oxygen species in oxidative coupling of methane over supported MnO_x-Na₂WO₄-containing catalysts // ChemCatChem. 2024. V. 16. e202300885.
172. Chen J., Zanina A., Li J., Wu K., Jiang G., Kondratenko E. Mechanistic and kinetic insights into H₂O effects in the conversion of C₁-C₃ hydrocarbons to value-added products // ChemCatChem. 2024. V. 16. e202400571.
173. Jiang L., Li K., Porter W., Wang H., Li G., Chen J. Role of H₂O in catalytic conversion of C₁ molecules // J. Am. Chem. Soc. 2024. V. 146. № 5. P. 2857.

Progress in the Studies of Mechanism of Action of Supported Oxide MWMn-containing (M – Alkali Metal) Catalysts for The Partial Oxidation of Light Alkanes

M. Yu. Sinev^{1, *}, Yu. A. Gordienko¹, P. R. Vasyutin¹

¹*N.N. Semenov Federal Research Center of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin street, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: mysinev@yandex.ru*

Approaches to revealing the mechanisms of catalytic reactions and, in particular, the mechanism of the catalytic action of catalysts for the processes of partial oxidation of light alkanes – oxidative coupling of methane (OCM) and oxidative dehydrogenation (OD) of C₂₊ alkanes – are considered. The development of ideas about the functioning of the group of the most effective catalysts for OCM and OD processes – supported mixed oxides containing tungsten, manganese and alkali elements – is analyzed. Arguments are given in favor of the hypothesis about the mechanism of the catalytic action of these systems that includes a reversible redox $\text{Mn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+}$ transition, occurring with the participation of a melt based on alkali metal compounds – tungstate in the oxidized state and a mixed oxide containing manganese ions in the reduced state. The effectiveness of this transition, i.e. the reactivity of the oxidized form of the supported component with respect to the alkane molecule and of the reduced form with respect to the oxidizing agent (oxygen), and, accordingly, the catalytic process is determined by the intensity of the interaction (adhesion) between the melt and the support. The proposed mechanism explains the observed patterns of the catalytic process, including the dependence of the activity and selectivity of catalysts on the properties of the support and the composition of the supported component, and is confirmed by the available data obtained using physicochemical methods.

Keywords: oxidative condensation of methane, oxidative dehydrogenation catalysis, reaction mechanism, catalysts, mixed oxides, redox transitions

FUNDING

The research was supported by the Russian Science Foundation grant no. 23-13-00360, <https://rscf.ru/project/23-13-00360/>.