

ISSN 0453-8811

Том 65, Номер 3

Май - Июнь 2024



КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 65, Номер 3, 2024

СПЕЦИАЛЬНЫЙ НОМЕР ПОСВЯЩЕН ПАМЯТИ ОЛЕГА НАУМОВИЧА ТЕМКИНА

ПРЕДИСЛОВИЕ к специальному выпуску, посвященному Олегу Наумовичу Темкину

В. Р. Флид 235

Памяти профессора Олега Наумовича Темкина

Л. Г. Брук, О. Л. Каля, В. Р. Флид, Г. К. Шестаков 236

Обзоры

Развитие представлений о механизме действия нанесенных оксидных MWMn-содержащих (M – щелочной металл) катализаторов парциального окисления легких алканов

М. Ю. Синев, Ю. А. Гордиенко, П. Р. Васютин 243

Каталитические процессы в хлорорганическом синтезе

М. Р. Флид 273

Влияние добавок марганца или меди на каталитические свойства $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ в реакции предпочтительного окисления CO в избытке водорода (PROX-CO)

И. Ю. Каплин, Е. Д. Болтков, Л. А. Ефименко, Е. С. Локтева, О. Я. Исайкина, К. И. Маслаков, А. О. Камаев, Е. В. Голубина 302

Квантово-химическое исследование стереохимии миграции двойной связи в 2-винилнорборнана на поверхности палладия

Р. С. Шамсиев, В. Р. Флид 317

Кинетическое описание дезактивации нанесенного никелевого катализатора сульфидом натрия

Ю. Е. Романенко, А. В. Афинеевский, Д. А. Прозоров, Н. Е. Гордина 327

Каталитические свойства оксида церия, сформированного на титане методом плазменно-электролитического оксидирования

И. Г. Тарханова, Е. А. Есева, М. О. Лукашов, Т. П. Яровая, И. В. Лукиянчук 335

Определение дескрипторов каталитических систем в машинном обучении моделей с использованием кинетических экспериментальных данных

А. Ф. Шмидт, Н. А. Сидоров, А. А. Курохтина, Е. В. Ларина, Н. А. Лагода

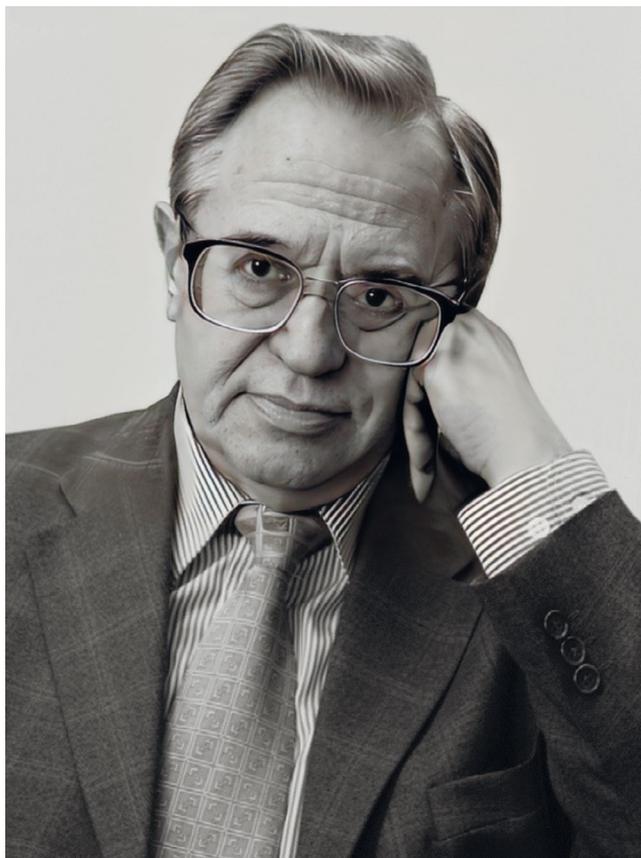
343

Высокодисперсные частицы палладия, нанесенные на Сибунит лазерным электродиспергированием, в катализе реакции Сузуки–Мияуры

А. Ф. Шмидт, А. А. Курохтина, Е. В. Ларина, Н. А. Лагода, Т. А. Григорьева, И. Н. Кротова, К. И. Маслаков, С. А. Николаев, С. А. Гуревич, Д. А. Явсин, Т. Н. Ростовщикова

356

ПРЕДИСЛОВИЕ к специальному выпуску, посвященному Олегу Наумовичу Темкину



31.05.1935 – 19.02.2024

Предлагаемый к прочтению номер журнала “Кинетика и катализ” не совсем обычен. Это дань памяти выдающемуся Ученому и Учителю, воспитавшему не одно поколение химиков-каталитиков, доктору химических наук, профессору О.Н. Темкину.

Олег Наумович прожил долгую и очень содержательную жизнь. Это был настоящий Творец и Рыцарь науки. Он обладал широким кругозором, блестящей эрудицией и системным виде-

нием проблем. Среди российских химиков и во всем мировом химическом сообществе профессор О.Н. Темкин был популярен не только благодаря своим высочайшим научным достижениям, но и как яркая харизматическая личность, слагаемыми которой были чрезвычайно сильно выраженное, на грани артистизма, творческое начало, коммуникабельность и дружелюбие, жизнерадостность и широта культурных интересов. Олега Наумовича всегда отличали высокая восприимчивость к новым идеям и большое трудолюбие, способность воспринимать мнения, альтернативные собственному. Но главной его особенностью являлись оптимизм и вера в возможности науки. Ученики, сотрудники и многие исследователи, общавшиеся с ним, знают, как много дало им это общение, ценные советы и консультации.

Представленные в этом и последующих номерах журнала статьи написаны специалистами, хорошо знавшими Олега Наумовича и являющимися его прямыми или косвенными учениками. Круг ученых, с энтузиазмом откликнувшихся на предложение редакции журнала об организации тематического номера, оказался весьма широким. По сути, этот номер является “зародышем” серии последующих публикаций журнала, так как сама личность и идеи профессора О.Н. Темкина еще долгие годы будут “катализировать” исследователей к новым свершениям в области химической кинетики и катализа.

Приглашенный редактор – д.х.н. проф. В.Р. Флид

МИРЭА – Российский технологический университет,

Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,

заведующий кафедрой физической химии им. Я.К. Сыркина

УДК 544.43

ПАМЯТИ ПРОФЕССОРА ОЛЕГА НАУМОВИЧА ТЕМКИНА

© 2024 г. Л. Г. Брук^а, *, О. Л. Калия^а, В. Р. Флид^а, Г. К. Шестаков^а

^аМИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, просп. Вернадского, 86, Москва, 117571 Россия

*e-mail: lgbruk@mail.ru

Поступила в редакцию 10.04.2024 г.
После доработки 26.04.2024 г.
Принята к публикации 26.04.2024 г.

19 февраля 2024 г. ушел из жизни выдающийся химик, заслуженный деятель науки РФ профессор Олег Наумович Темкин. Крупнейший специалист в области физической химии и, в частности, химической кинетики и катализа, он более 70 лет учился и работал в МИТХТ им. М.В. Ломоносова (РТУ МИРЭА, ИТХТ), и оставил здесь о себе светлую память. Мы хотим передать частичку своих чувств и этой памяти читателям журнала “Кинетика и катализ”, членом редколлегии которого Олег Наумович был многие годы.

Объективно писать о близком человеке очень сложно. Неизбежно к попыткам непредвзято описать основные этапы его деятельности и оценить достижения примешивается личностное отношение к событиям, свидетелем или даже участником которых являлся ты сам. Именно такое ощущение испытываем мы, авторы этой статьи, много лет знавшие Олега Наумовича Темкина, и к ученикам которого смеем себя причислить.

Одной из сторон научной и педагогической деятельности О.Н. Темкина была удивительная способность к четкой систематизации вновь получаемых и уже накопленных знаний, позволявшая ему всегда рассматривать природу наблюдаемых явлений с учетом современного уровня данной области науки. В этой краткой статье мы позволим себе более детально остановиться на отдельных составляющих его жизни – научной, педагогической и просветительско-философской, прекрасно понимая, что для этого замечательного человека они неразделимы.

Это был блестяще образованный человек, прекрасный ученый и педагог. Он являлся продолжателем и в течение многих лет лидером уникальной научной школы в области катализа, возникшей в середине прошлого века в Москов-

ском институте тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ). Основателем этой школы был профессор Рафаил Моисеевич Флид – ученик профессоров М.Я. Кагана и М.И. Усановича [1].

Научная школа катализа в РТУ МИРЭА продолжает развиваться и имеет официальный статус. После кончины Р.М. Флида в 1974 г. ее возглавил О.Н. Темкин и оставался неоспоримым лидером в течение без малого 50 лет. Сегодня школа катализа в МИТХТ им. М.В. Ломоносова носит имена профессоров Р.М. Флида и О.Н. Темкина.

О.Н. Темкин, поступив в МИТХТ в 1953 г., уже на следующий год пришел в научный кружок к Р.М. Флиду, где сделал свои первые шаги в области катализа, изучая механизм реакции гидратации ацетилена, носящей имя М.Г. Кучерова. Впоследствии каталитическая химия ацетилена станет важнейшим этапом в научной деятельности О.Н. Темкина, а он сам – крупнейшим специалистом в этой области.

Олега Наумовича в семидесятые годы прошлого века порой упрекали в том, что он занимается малоперспективным направлением – каталитической химией ацетилена и его гомологов. Это был как раз тот период, когда нефтехимические этилен и пропилен стали активно замещать более дорогой ацетилен в процессах основного органического синтеза. Приверженность О.Н. Темкина химии ацетиленовых соединений и гомогенному катализу, на наш взгляд, связана с двумя причинами. Первая – это традиции “ацетиленовой химии”, заложенные Р.М. Флидом, вторая причина кроется в характере самого Олега Наумовича, в его стремлении докопаться до глубинных механизмов металлокомплексного катализа, да и катализа в целом. Химия ацетилена и металлокомплексный катализ открывали для этого широкие возможности.

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ О.Н. ТЕМКИНА

Научные интересы О.Н. Темкина определились во время учебы в МИТХТ. С легкой руки Р.М. Флида он начинал с разработки нертутного катализатора гидратации ацетилена. Катализатор был разработан, но не нашел применения в связи с открытием метода получения уксусного альдегида из этилена в полифункциональной каталитической системе на основе хлоридов палладия и меди (Вакер-процесс, реакция Моисеева) [2]. Это был один из ключевых моментов создания металлокомплексного катализа, в становлении и развитии которого Олег Наумович принял самое активное участие. В шестидесятые годы в лаборатории катализа активно продолжались работы как в области гетерогенного, так и металлокомплексного катализа. Р.М. Флид непосредственно руководил изучением гетерогенно-каталитических процессов (окисление спиртов, окислительное хлорирование этилена) и некоторых реакций ацетилена с участием нертутных катализаторов, а Олега Наумовича интересовало более детальное исследование механизмов каталитических процессов. Металлокомплексный катализ в жидкой фазе открывал возможности изучения механизма на уровне элементарных стадий с помощью методов ЯМР, УФ- и ИК-спектроскопии и, особенно, потенциометрии *in situ* с использованием большого объема накопленной к тому времени информации о координационной и металлоорганической химии непереходных и переходных металлов. В гетерогенном катализе вопрос о детальном

механизме в середине двадцатого века практически не обсуждался.

С применением указанных методов были исследованы кинетика и механизм многочисленных реакций ацетилена и его гомологов. Потенциометрия играла в этих работах особую роль, потому что позволяла контролировать активности и соотношения активностей переходных и постпереходных металлов в различных степенях окисления, входящих в состав каталитических систем, с помощью измерения потенциалов медного и платинового электродов в реакционных растворах [3, 4]. В результате этих исследований были предложены детальные механизмы, включавшие элементарные стадии и промежуточные продукты (металлоорганические соединения меди и палладия, карбонильные комплексы палладия), состав и структура которых были предложены на основе химического моделирования и результатов, полученных инструментальными методами [4–6].

Объектами исследования научной группы Р.М. Флида и О.Н. Темкина были, как правило, реакции с участием ацетилена, спиртов, алкенов и диенов, имеющие непосредственное практическое значение, и новые перспективные процессы, часть из которых была открыта и изучена в их Лаборатории катализа кафедры Химии и технологии основного органического синтеза МИТХТ имени М.В. Ломоносова. Ниже приведена краткая выборка основных реакций и процессов, изученных при активном участии Олега Наумовича. В скобках указаны основные компоненты катализаторов.

Реакции присоединения

Процесс М.Г. Кучерова на нертутном катализаторе:



Гидрохлорирование ацетилена:



Димеризация ацетилена с последующим гидрохлорированием винилацетилена в хлоропрен:



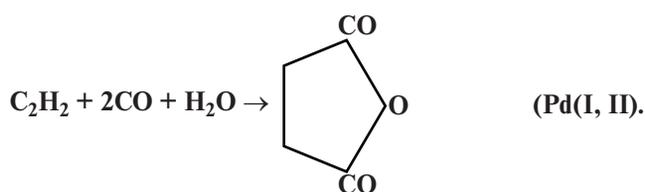
Гидроцианирование ацетилена:



Присоединение формальдегида к ацетилену с образованием 1,4-бутиндиола:

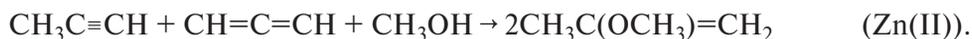


Карбонилирование ацетилена:



(синтез ангидрида янтарной кислоты – новая реакция)

Присоединение метанола к метилацетилен-алленовой фракции:



Присоединение воды и HCl к замещенным алкинам против правила Марковникова:



Реакции окисления алкинов

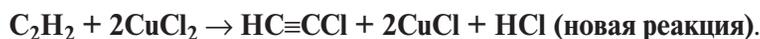
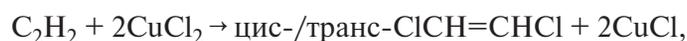
Окисление ацетилена азотной кислотой в глиоксаль:



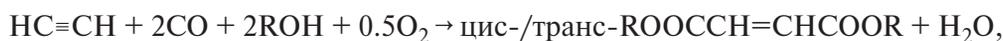
Окислительная димеризация алкинов:

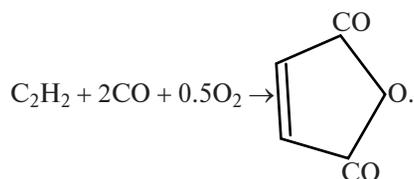


Окислительное хлорирование ацетилена:

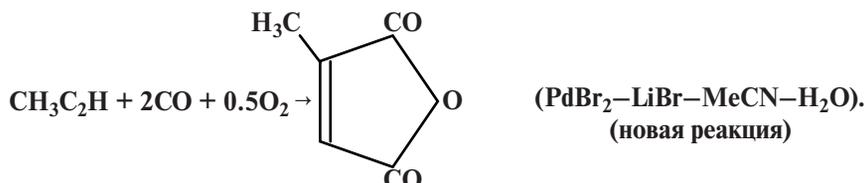


Окислительное карбонилирование алкинов (карбонильные комплексы (Pd(I, II)):





Карбонилирование метилацетилена в ангидрид цитраконовой кислоты:



Окислительное карбонилирование алкинов по С–Н-связи в эфиры производных пропиоловой кислоты:



Последний процесс катализирует полифункциональная каталитическая система PdCl₂–CuCl–CuCl₂–MeOH, каждый компонент которой выполняет свою кинетическую функцию согласно механизму, предложенному на основании кинетических, потенциометрических данных и результатов моделирования стадий процесса (схема 1).

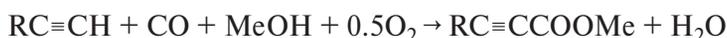
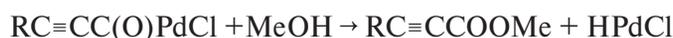
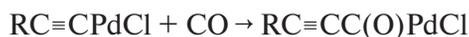
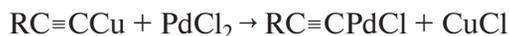
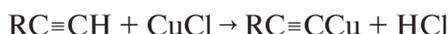


Схема 1. Механизм окислительного карбонилирования алкинов по С–Н-связи (под чертой суммарное стехиометрическое уравнение).

Согласно этому механизму, медь(I) отвечает за образование этинильных комплексов, палладий – за активацию и внедрение монооксида углерода и за образование метилового эфира арил- или алкилпропиоловой кислоты, медь(II) – за реокисление восстановленной формы катализатора [6]. Исследования группой проф. О.Н. Темкина полифункциональных каталитических систем явились важным шагом к целенаправленному синтезу ка-

талитических систем на основе данных координационной химии и информации о реакционной способности металлоорганических соединений.

В ходе изучения механизма реакций карбонилирования в нескольких каталитических системах было установлено, что наиболее активной формой катализатора являются соединения, содержащие палладий в промежуточной между палладием(0) и палладием(II) степени окисле-



Схема 2. Алгоритм традиционной стратегии изучения механизма.

ния. Для проверки данной гипотезы были синтезированы комплексы палладия(I), методом РСА установлена их структура, и эти комплексы использовали для моделирования стадий нескольких процессов, катализируемых комплексами палладия [7, 8].

Изучение кинетики и механизма многомаршрутных процессов привело О.Н. Темкина к выводу о нерациональности традиционной стратегии, сводящейся к упрощенной схеме 2 [9, 10].

Переходы от экспериментальных данных к математическому описанию и от последнего к механизму в принципе неоднозначны. В связи с этим всегда остается открытым вопрос о связи предложенного гипотетического механизма с реальностью. Под руководством Олега Наумовича разработана альтернативная стратегия изучения механизма и построения структурных кинетических моделей, которую авторы назвали рациональной (схема 3). Ключевым моментом этой стратегии является использование в явном виде гипотетических механизмов реакции и их проверка (селекция) на основе результатов экспериментальных исследований [9, 10]. Им предложено понятие “топологическая структура механизма”, разработаны основные приемы ее изучения с применением кинетических и инструментальных методов [11, 12]. Заметный вклад внесен проф. О.Н. Темкиным с соавторами в развитие математической химии [12] и теории сопряженных процессов [13, 14].

Группой О.Н. Темкина открыта уникальная реакция окислительного карбонилирования алкинов, протекающая в режиме автоколебаний [15, 16]. В отличие от известных аналогов, в данной реакции образуются сложные молекулы из алкинов, СО и кислорода. Предложен механизм возникновения автоколебаний в этой системе.

С активным участием Олега Наумовича разработан эффективный катализатор для очистки

воздуха от угарного газа, создана и внедрена технология его производства [17].

В небольшой статье невозможно даже кратко описать многочисленные исследования, проведенные под руководством и с участием Олега Наумовича: изучение кинетики и механизма каталитических реакций с участием алкинов, алкенов, диенов, спиртов. Например, в последние годы много внимания Олег Наумович уделял изучению механизма процесса окисления алкенов в растворах катионных комплексов палладия. Было установлено, что катионные комплексы палладия активнее хлоридных аналогов, используемых в классической реакции, исследованной И.И. Моисеевым, М.Н. Варгафтиком и Я.К. Сыркиным в начале шестидесятых годов прошлого века [2], и кинетические закономерности процесса с участием нового катализатора оказались совершенно иными. К сожалению, закончить эту работу Олегу Наумовичу не удалось.

Научное наследие проф. О.Н. Темкина велико и лишь частично освоено научной общечественностью.

НЕЗАУРЯДНЫЙ И САМОБЫТНЫЙ ПЕДАГОГ

Олег Наумович был незаурядным преподавателем. Обладая энциклопедическими знаниями, он никогда не становился их заложником. Наоборот, любая новая информация анализировалась и преобразовывалась им таким образом, что у него всегда возникали новые идеи, иногда, как нам казалось, фантастические и практически нереализуемые. Но в подавляющем большинстве случаев он оказывался прав, и эти его идеи реализовывались в новые каталитические системы, механизмы реакций и даже оригинальные направления и подходы в катализе и металлоорганической химии.

О.Н. Темкин был настоящим рыцарем науки. Он одинаково радовался как собственным достижениям, так и научным успехам коллег. У него начисто отсутствовала зависть к тому, что кто-то раньше него открыл или исследовал механизм той или иной реакции. Его неистощимый азарт всегда был направлен на генерацию новых



Схема 3. Алгоритм рациональной стратегии изучения механизма.

знаний, а не на собственный приоритет в их получении. При этом Олег Наумович всегда щедро делился своими идеями с многочисленными коллегами. Одной из его черт была максимальная щепетильность, и он часто отказывался становиться соавтором публикаций, если не видел в них своего реального участия. Коллеги же при этом полагали, что данная работа целиком построена на его идеях.

Приходя к нему за консультациями или просто советами, требовалось тщательно готовиться, чтобы хоть как-то соответствовать высочайшему уровню его мышления. Олег Наумович умел находить логические связи, относящиеся, казалось бы, к совершенно другим областям знаний, и всегда искренне недоумевал, что его собеседник не владеет такой информацией или способом мышления. Говоря шахматным языком, он просчитывал варианты на много ходов вперед, и в этом отношении химия для него всегда была не только наукой, но и величайшим искусством.

О.Н. Темкин обладал удивительной “химической” интуицией, умением мгновенно находить рациональные “зерна” в море информационного шума. Его собственные исследования всегда отличались оригинальностью и свежими идеями, в том числе в объектах, казалось бы, досконально изученных ранее. Его коллеги и ученики каждый раз поражались, насколько стройной и гармоничной становилась “картина мира” после прикосновения к ней Олега Наумовича.

О.Н. Темкин был очень требовательным преподавателем. И, безусловно, имел на это право, поскольку таким же требовательным он был и по отношению к самому себе. Получить у него отличную оценку или просто похвалу было крайне сложно. Он никогда не жалел собственного времени, чтобы донести до своего собеседника (в том числе студента) необходимую информацию или направить ход его мысли в рациональное русло. Экзамены, которые он принимал у студентов, зачастую затягивались на целый день. Но зато каждый студент, даже получивший посредственную оценку, испытывал чувство удовлетворения оттого, что сдал экзамен самому Темкину!

Лекции Олега Наумовича всегда были очень содержательны, логичны и, несмотря на обилие информации, весьма доступны для восприятия. Он непрерывно работал над их совершенствованием, внося самую свежую научную информа-

цию или новые методические подходы. Делал он это непрерывно, даже на отдыхе у моря, вызывая подчас недоумение у окружающих. Не работать он просто не мог, это был образ его жизни, помноженный на талант и величайшую работоспособность.

Начав преподавать 60 лет назад, профессор О.Н. Темкин участвовал в подготовке нескольких тысяч специалистов в области технологии основного органического и нефтехимического синтеза, был автором оригинальных курсов лекций по металлокомплексному катализу, теории механизмов и кинетике сложных реакций. Под его руководством защищены 45 кандидатских диссертаций, три сотрудника Олега Наумовича стали докторами химических наук и профессорами. Учебные пособия, обзоры и монографии, написанные им, являются прекрасным материалом для всех желающих стать специалистами в области катализа [18, 19].

Следует отметить еще одну важную черту Олега Наумовича – его коммуникабельность. Он поддерживал творческие связи со множеством ученых как в России (СССР), так и за рубежом, читал лекции на немецком и английском языках. Коллеги высоко ценили его за доброжелательность и уважительное отношение к людям.

Подытоживая этот раздел, хочется отметить, что профессор О.Н. Темкин обладал совокупностью редких в настоящее время человеческих качеств: огромной эрудицией и широким диапазоном интересов, глубокой культурой и интеллигентностью, высокой восприимчивостью к новым идеям и большим трудолюбием, способностью воспринимать мнения, альтернативные собственному. Но главной особенностью Олега Наумовича всегда был оптимизм и вера в возможности науки. Ученики, сотрудники и многие исследователи, общавшиеся с ним, знают, как много дали им эти незабываемые дискуссии, ценные советы и консультации.

Подводя итог этой краткой и, вероятно, несколько эмоциональной публикации, хочется указать на чисто человеческие черты этого замечательного Ученого и Учителя, которые удивительным образом притягивали к нему самых разных людей, оставляя в их душах глубокий след.

Он был физически красив. Его внешний облик был великолепен той красотой, которая выдает рафинированного интеллектуала. Толстые стекла очков, безукоризненно подобранные пиджак,

сорочка и галстук. Всегда ухоженные красивые руки и волосы. Изысканные манеры жестикования и передвижения, два иностранных языка удачно дополняли этот образ.

Он был ярко талантлив. Это значит, что его талант проявлялся во многих сферах работы и жизни — от изящества в написании химических формул до стихосложения. Но главное, это молниеносный мысленный поиск в огромном массиве химической информации в памяти аналогий, аргументов и контраргументов при обсуждении рабочих гипотез. Объем памяти и быстрое действие этого компьютера в построении логических цепочек поражали нас еще задолго до эры ПК.

Производительное и упорное трудолюбие и трудоспособность. Он работал всегда и везде: в институте, дома, на отдыхе и в путешествиях. Работал до изнеможения в режиме “работе время, а потехе час”. Это и было источником его **широчайшей общей эрудиции и абсолютной химической грамотности**, фрагменты которых он с восторгом и щедростью передавал нам — своим ученикам и соратникам. Так и происходило наше образование.

Если в текущей плановой работе была вынужденная пауза, он искал новые применения своему изощренному уму, вплоть до освоения новых областей науки и производительной работы в них. Он был жаден к научной работе, словно боялся, что “простой” может обернуться потерей формы.

Критичность и самокритичность — они были неизменными спутниками научной работы Олега Наумовича. Обнаружив прямые ошибки или прорехи в логике умозаключений в своих или чужих (при рецензировании) рукописях, он тщательно анализировал генеалогию этих сбоев и правил, правил, правил. Так появлялись перwokлассные научные продукты.

Он любил свое дело — и ту науку, которую создавал со своими сотрудниками и коллегами, и ту, что читал в своих лекциях и блестящих докладах на конференциях у нас в стране и за рубежом.

Мы навсегда запоем счастливые праздники общения с красивым, умным и веселым профессором в Москве, Алма-Ате, Монпелье, Черновцах, Мюнхене, Принстоне, Черногловке и многих других местах. Олег Наумович останется в памяти своих коллег и учеников как активный, творческий человек, посвятивший свою жизнь служению науке и высшему образованию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воспоминания о Рафаиле Моисеевиче Флиде. Под общ. ред. О.Н. Темкина. Москва: ЗАО “Издательство “Экономика”, 2006. 188 с.
2. *Моисеев И.И.* л-Комплексы олефинов в жидкофазном окислении. Москва: Наука, 1970. 240 с.
3. *Темкин О.Н., Флид Р.М.* Каталитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов. Москва: Наука, 1968. 213 с.
4. *Темкин О.Н., Калия О.Л., Мехрякова Н.Г., Жир-Лебедь Л.Н., Брук Л.Г., Голодов В.А.* Гомогенное окисление / Труды института органического катализа и электрохимии (ИОКЭ). Алма-Ата: Наука, 1978. Т. 17. С. 3.
5. *Темкин О.Н., Шестаков Г.К., Трегер Ю.А.* Ацетилен. Химия. Механизмы реакций. Технология. Москва: Химия, 1991. 416 с.
6. *Bruc L.G., Temkin O.N.* // Inorg. Chim. Acta. 1998. V. 280. P. 202.
7. *Темкин О.Н., Брук Л.Г.* // Успехи химии 1983. Т. 52. № 2. С. 206.
8. *Темкин О.Н., Брук Л.Г., Шуляковский Г.М.* // Химическая промышленность. 1983. № 5. С. 278.
9. *Темкин О.Н., Брук Л.Г., Зейгарник А.В.* // Кинетика и катализ. 1993. Т. 35. С. 445.
10. *Зейгарник А.В., Брук Л.Г., Лихолобов В.А., Маер Л.И., Темкин О.Н.* // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 2. С. 125
11. *Темкин О.Н., Брук Л.Г., Бончев Д.* // Теоретическая и экспериментальная химия. 1988. № 3. С. 282.
12. *Temkin O., Zeigarnik A., Bonchev D.* Chemical Reaction Networks. Graph-Theoretical Approach, Boca Raton, CRC Press, 1996. 286 p.
13. *Темкин О.Н.* Гомогенный металлокомплексный катализ. Кинетические аспекты. Москва: ИКЦ “Академкнига”, 2008. 918 с.
14. *Брук Л.Г., Темкин О.Н.* // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 3. С. 275.
15. *Брук Л.Г., Ошанина И.В., Городский С.Н., Темкин О.Н.* // Российский химический журнал (ЖРХО им. Д.И. Менделеева). 2006. Т. 50. № 11. С. 103.
16. *Novakovic K., Bruc L., Temkin O.* // RSC Adv. 2021. V. 11. P. 24336.
17. *Брук Л.Г., Ошанина И.В., Титов Д.Н., Темкин О.Н., Устюгов А.В., Калия О.Л., Голуб Ю.М.* // Российский химический журнал (ЖРХО им. Д.И. Менделеева). 2013. Т. 57. № 2. С. 129.
18. *Темкин О.Н.* Введение в металлокомплексный катализ, ч. 1–4. Москва: ИПЦ МИТХТ, 1980, 250 с.
19. *Темкин О.Н.* Теория механизмов сложных реакций и катализ. Конспект лекций. Москва: МИТХТ, 2003. 179 с.

УДК 541.128:541.127:542.943-92:544.431.15

РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ НАНЕСЕННЫХ ОКСИДНЫХ MW_{Mn} -СОДЕРЖАЩИХ (M – 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; ТПСР – 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/дезактивация).

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-связи, 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 С=Н-связями. В этом же ряду последовательно нарастает возможность образования промежуточных реакционноспособных соединений (интермедиатов), образование и превращение которых определяет скорость и направление химических реакций различных типов, в том числе – каталитических. Все это позволяет рассматривать каталитические превращения ЛА как самостоятельное направление исследований. В силу того, что в число возможных продуктов окисления ЛА входит весьма большое количество веществ (непредельные углеводороды, спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и иные функциональные соединения), химия ЛА оказывается важным направлением и с точки зрения практики.

Ввиду обширности области каталитических превращений ЛА, в данном обзоре ограничимся процессами окисления ЛА, основными целевыми продуктами которых являются непредельные углеводороды, в первую очередь – этилен. Эта группа процессов включает реакции 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 – С–Н для всех ЛА и С–С – 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 С–Н-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 С–Н-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 С–Н-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 С=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_{R-H}	$[O]_S + RH \rightarrow [OH]_S + R^{\bullet}$ (I)
Гетеролитическая диссоциация С–Н-связи на сильном основном центре	$D_{R-H} + I_{H^+} - I_{R^-}$	$[O^{2-}]_S + RH \rightarrow [O^{2-} \dots H^+]_S + R^-$ (II)
Гетеролитическая диссоциация С–Н-связи на Льюисовском кислотном центре	$D_{R-H} + I_{R^+} - I_{H^-}$	$[M^{n+}]_S + RH \rightarrow [M^{n+} \dots H^-]_S + R^+$ (III)
Ионизация молекулы алкана	$I_{R-H} - I_{[h^+ \dots e^-]}$	$[h^+] + RH \rightarrow [h^+ \dots e^-] + RH^+$ (IV)
Синхронный отрыв двух атомов водорода	$\Delta H_f(\text{олефин}) - \Delta H_f(\text{алкан})$ (нижняя оценка)	$M^{n+} \dots O^{2-} + C_n H_{2n+2} \rightarrow$ $\rightarrow [M^{n+} - H^{\delta-} \dots O^{2-} - C_n H_{2n} H^{\delta+}] \rightarrow (V)$ $\rightarrow M^{n+} \dots O^{2-} + C_n H_{2n} + H_2$ $M^{n+} \dots O^{2-} + C_n H_{2n+2} \rightarrow$ $\rightarrow [M^{n+} - H^{\delta-} \dots O^{2-} - C_n H_{2n+1} H^{\delta+}] \rightarrow (VI)$ $\rightarrow M^{(n-2)+} \dots [\cdot] + C_n H_{2n} + H_2 O$

$[O]_S$ – сильный окислительный центр, обладающий высоким сродством к атому водорода; $[O^{2-}]_S$ – поверхностный ион кислорода решетки оксида – Льюисовский основной центр; $[\cdot]$ – кислородная вакансия; $[M^{n+}]_S$ – поверхностный ион металла решетки оксида – Льюисовский кислотный центр; $[h^+]$ – дырочный центр; $[h^+ \dots e^-]$ – захваченный электрон; D_{A-B} – энергия гомолитической диссоциации соответствующей связи; I_X – потенциал ионизации соответствующей частицы; $\Delta H_f(i)$ – 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 ₂ H ₆	410	1615	1183	1120	(137)
C ₃ H ₈	398	1609	1162	1078	(124)
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	393	1605	1154	1037	(115)
<i>изо</i> -C ₄ H 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 $M^{n+}-O^{2-}$, или групп

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 C₂₊ (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 гетерополисоєдинєния;
- $V-P$ -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 (0.1–10 м²/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 С₂-углеводородам [56–61].

К последней группе относится система, содержащая оксиды натрия, вольфрама и марганца, нанесенные на оксид кремния (NaWMn/SiO₂), 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 С₂-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 [O^{•-}], 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 MgO–Nd₂O₃) [39–41, 50, 65, 66];

– пероксид-ионы [O₂²⁻], присутствующие в оксидах, содержащих ионы щелочных, щелочноземельных и, возможно, редкоземельных элементов [67–73];

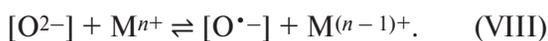
– анионы кислорода решетки [O²⁻], связанные непосредственно с катионами относительно легко восстанавливаемого металла, например, Pb [74, 75], Bi [76–78] и/или переходного (Mn, Pr и др.) [56–61, 79].

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 термодимических 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[•] и HO₂[•]. 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;

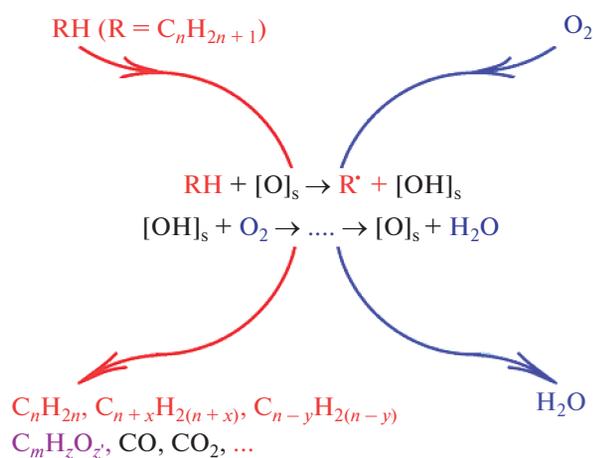


Схема 3. Схематическое изображение механизма активации реагентов и образования продуктов при окислении ЛА на оксидных катализаторах.

2) активации окислителя и его восстановления до воды.

Сопряжение этих последовательностей осуществляется в цикле эволюции активного центра катализатора.

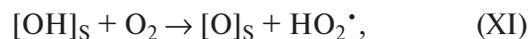
Такое рассмотрение иллюстрируется схемой 3.

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:

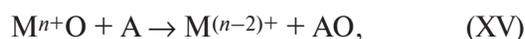


и путем дегидрирования гидроксильных групп без образования кислородных вакансий с участием свободных радикалов:



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 $D_{[O]}$ и энергией связи O—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.

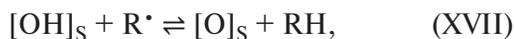
Кроме того, если процесс окисления субстрата начинается со стадии типа (I) (см. табл. 1), “классический” вариант механизма МвК неявно предполагает, что стадия дегидроксилирования (IX) является быстрой, т.е. за образованием поверхностных ОН-групп практически мгновенно следует образование воды и кислородной 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–реокисления. В настоящее время процессы частичного 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 частичном окислении. Таким образом, в ряду переходных элементов первого ряда (III периода) именно в случае марганца достигается оптимальное соотношение между энергиями связи кислорода в оксидах, соответствующих двум низшим степеням окисления – Mn^{2+} и Mn^{3+} . Для других элементов, образующих ряды оксидов, подобные оксидам марганца (MO , M_3O_4 , M_2O_3 , M_2O_{3+n}), наблюдаются слишком низкие энергии связи кислорода либо в низших оксидах (Fe, Co, Ni, Cu), либо в следующих за ними по возрастанию степени окисления (Cr).

В определенном смысле, аналогичны марганцу в этом отношении РЗЭ – церий и празеодим. В их низших оксидах (M_2O_3) энергия связи достаточно высока для того, чтобы они были практически невозможными в реакционной среде окисления углеводородов при

температурах $<1000^\circ\text{C}$. При этом сумма первых 4-х потенциалов ионизации у атомов Ce и Pr (~ 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 $MW\text{Mn}/\text{SiO}_2$ (где M – щелочной металл) описаны (на примере системы $\text{NaWMn}/\text{SiO}_2$) 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 $\text{NaWMn}/\text{SiO}_2$ на каталитические свойства;
- 2) стабильность;
- 3) соотношения “структура–каталитические свойства”;
- 4) активные центры и механизм процесса;
- 5) варьирование качественного состава:

- замещение Mn, Na и W на другие элементы;
- замена SiO_2 на другие носители;
- введение добавок других элементов;
- б) кинетические данные.

Также кратко затронуты инженерные аспекты использования $\text{NaWMn}/\text{SiO}_2$ 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 $\text{NaWMn}/\text{SiO}_2$. 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 $\text{NaWMn}/\text{SiO}_2$ 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 $\text{NaWMn}/\text{SiO}_2$ 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 $MW\text{Mn}/\text{SiO}_2$ (M – 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 $MW\text{Mn}/\text{SiO}_2$ (M – 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

SiO₂. 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 SiO₂ кварц–кристобалит или кристобалит–тридимит. Возникновение участвующего в процессе ОКМ активного кислорода решетки связывают с обменом и перегруппировкой катионов щелочных металлов между полиморфными модификациями SiO₂. 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/SiO₂, 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-Н₂) делается вывод о том, что присутствующий в системе Mn₂O₃ не взаимодействует с другими ее компонентами.

В качестве неожиданного факта в работе [119] отмечается одновременное присутствие в системе LiWMn/SiO₂, 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/SiO₂ 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/SiO₂ 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 SiO₂ от давления и определяющей роли полиморфизма носителя для получения эффективного катализатора.

На основе анализа фазовых диаграмм систем Na₂O(Li₂O)–WO₃–MnO_x (SiO₂) в работах [122, 123] делается вывод о том, что эффективное протекание процесса ОКМ имеет место в области температур, при которых в равновесии сосуществуют Mn₂O₃, SiO₂ в форме тридимит + кристобалит (Na) или кварц + кристобалит (Li) и расплав состава Na₂O(Li₂O)–WO₃–SiO₂. 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/SiO₂ (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/SiO₂ (M – Li, Na, K, Rb, Cs), роль которого в процессе ОКМ [125–127] рассматривается с точки зрения стимулирования фазообразования в кремнеземе. Подчеркивается, что “матрица” SiO₂ является активной составляющей системы, а не инертным носителем. Признается, что решеточный кислород нестехиометрического Mn₂O_{3±δ} участвует в процессе ОКМ наряду с различными полиморфами SiO₂. 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 $\text{LiWMn}/\text{SiO}_2$ 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 $\text{Na}/\text{W}/\text{Mn}/\text{SiO}_2$ 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 ($\text{M} - \text{Li}, \text{Na}, \text{Rb}$ 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 ($\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 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 $MW\text{Mn}/\text{SiO}_2$ в процессе ОКМ имеет образование в присутствии расплава вольфраматов щелочных металлов полиморфных кристаллических фаз кремнезема. Эти фазы, модифицированные ионами M^+ , по мнению авторов, содержат некий “активный кислород”, присутствием которого объясняется наличие каталитических свойств. Хотя признается участие кислорода оксидов марганца в окислении метана (особенно в циклическом процессе ОКМ [118]), роль марганца в многокомпонентной системе остается не вполне ясной. Утверждается также, что фаза MnWO_4 каталитически инертна. В итоге роль вольфрама в системе ограничена образованием расплава щелочного вольфрамата, который стимулирует фазообразование в кремнеземе; непосредственно в каталитическом процессе он не участвует.

Следует отметить, что в работах [115–129] приводится наиболее полная информация о структуре систем $MW\text{Mn}/\text{SiO}_2$ и связи ее с каталитическими свойствами. Однако при всей ценности этой информации на ее основании невозможно сделать какого-либо заключения о том, каким образом фиксируемые авторами фазовые состояния системы проявляют себя в ходе каталитического процесса, и чем именно обусловлено наличие каталитической активности и их высокая селективность в процессах ОКМ и ОДА.

Несколько важных наблюдений для понимания роли компонентов системы $\text{NaWMn}/\text{SiO}_2$ 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 $\text{NaWMn}/\text{SiO}_2$ 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 ;

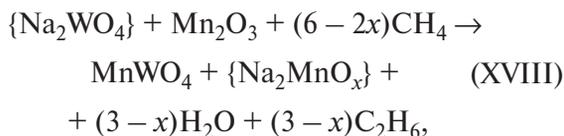
5) после десорбции кислорода фазовый состав образца существенно другой: исчезают фазы Na_2WO_4 и Mn_2O_3 и появляется фаза MnWO_4 ; отдельные кристаллические фазы, содержащие натрий, не фиксируются методом РФА;

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 “клееобразной 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).

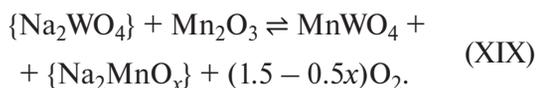
Указанные результаты привели к формированию следующей концепции. Ключевым моментом является присутствие в системе жидкой фазы. В окисленном состоянии это расплав

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 прокалывания 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–Хиншеллуда, 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 стадией 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 -SiO₂) 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 WO₄. Термическая стабильность при 850–1300 К убывает в порядке Na–WO₄ \gg WO₄ > Mn–WO₄. Рассчитанные частоты колебаний для изолированных поверхностных центров WO₄ 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 W=O. По данным расчетов длина связи W=O убывает в порядке Na–WO₄ > Mn–WO₄ > WO₄, что соответствует степени искажения геометрии центра. При этом система Na–WO₄ наименее активна в окислении метана, а селективность по C₂-продуктам в условиях стационарного катализа снижается в том же порядке, что и длина связи W=O. В заключении подчеркивается, что полученные результаты относятся к системам, содержащим изолированные группы WO₄ на поверхности β -SiO₂. При этом вся совокупность литературных данных о системе NaWMn/SiO₂ 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/SiO₂ и Mn–WO_x/SiO₂ 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/SiO₂, Na–WO_x/SiO₂ и Mn–WO_x/SiO₂, как и на модельных системах Na–WO_x/SiO₂, изученных в работе [140], могут быть напрямую использованы для прояснения деталей механизма действия “трехкомпонентного” катализатора NaWMn/SiO₂.

С использованием кинетического метода ТАР (Temporal Analysis of Products) в работе [141] также подтверждается установленное ранее в [137] наличие в катализаторах NaWMn/SiO₂ двух типов реакционноспособного кислорода. Авторы считают, что при температуре, соответствующей процессу ОКМ, один из них – растворенный двухатомный O₂, второй – атомарный O. Система MnO_x/SiO₂ также содержит активный кислород, но ведет неселективное окисление метана. Высказано мнение, что присутствие марганца в системе NaWMn/SiO₂ способствует диссоциации кислорода и увеличивает общее количество и скорость высвобождения растворенных кислородных частиц. Однако причина возрастания селективности по C₂-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–WO₃ и MnWO₄ играют второстепенную роль в процессе ОКМ и, по сути, ведут себя как “центры-наблюдатели”. При этом каталитические свойства приписываются изолированным псевдотетраэдрическим поверхностным центрам WO₄ на носителе SiO₂, координированным с натрием (Na–WO₄). По мнению авторов, именно они ответственны за активацию обоих реагентов (как метана, так и кислорода) и образование C₂-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-H₂) и ТАР показано, что кристаллическая фаза Na₂WO₄ 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 TAP-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 TAP-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 MnW/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 (ТВД- 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 ТВД- 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 вольфрагат-иона WO_4^{2-}) входит в состав расплава (вольфрагат щелочного металла) в окисленном состоянии и обеспечивает связывание марганца в восстановленной форме (MnWO_4);

- в отсутствие щелочного компонента вольфрагат 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 вольфрагат-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 вольфрагат 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], “клееобразное 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 вольфрагат 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 термодимических 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 термодимической 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 термодимическим 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 $M(\text{Na})\text{WMn}/\text{SiO}_2$ 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 реакционной 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. Sineva M.Yu. Elementary steps of radical-surface interactions in oxidative coupling of methane // Catal. Today. 1992. V. 13. № 4. P. 561.
18. Sineva 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. Sineva M.Y. Free radicals in catalytic oxidation of light alkanes: kinetic and thermochemical aspects // J. Catal. 2003. V. 216. № 1–2. P. 468.
21. Sineva 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 взаимодействия 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 altermultivalent 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., Tyulenin 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., Менищиков В.А., Пархоменко В.А., Тельпуховская Н.О., Моисеев И.И. Лантан-цериевые катализаторы для окислительной димеризации метана в автотермическом режиме // *Химическая технология.* 2006. Т. 7. № 4. С. 5.
53. Papa F., Gingsu 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., Dovolitova 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. Sofranco. Pat. 4499322 US, 1985.
57. Миначев Х.М., Усачев Н.Я., Ходаков Ю.С., Удут В.Н., Макаров П.А. Марганцевые катализаторы окислительной конденсации метана с добавками солей щелочных и щелочноземельных металлов // *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. Синева М.Ю., Корчак В.Н., Крылов О.В. Высококоселективное 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. Синева 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 O²⁻, O⁻, O₂²⁻, 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. Синева 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. *Карапетьяни М.Х., Карапетьяни 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: СОК-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., Кецо 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., Кецо 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 композитах $\text{Li}/\text{W}/\text{Mn}/\text{SiO}_2$ 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., Спасивцев 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., Спасивцев Н.А., Дедов А.Г., Моисеев И.И. Влияние давления на фазовый состав и активность композитов $\text{Li}(\text{Na})/\text{W}/\text{Mn}/\text{SiO}_2$ – катализаторов окислительной конденсации метана // *Неорганические материалы.* 2014. Т. 50. № 9. С. 988.
122. Нипан Г.Д. Фазовые состояния композитов $\text{Na}/\text{W}/\text{Mn}/\text{SiO}_2$ при температурах каталитической окислительной конденсации метана // *Неорганические материалы.* 2014. Т. 50. № 10. С. 1096.
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., Спасивцев Н.А., Моисеев И.И. Окислительная конденсация метана в этилен: влияние способа приготовления на фазовый состав и каталитические свойства композитных 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 композитах-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., Takanebe 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., Антонюк 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., Nourdine M., Shahid S., Takanab 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 Mn²⁺ ⇌ Mn³⁺ 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/>.

УДК 661.723.2/8:66.097

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ХЛОРОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

© 2024 г. М. Р. Флид^{a, b, *}

^aООО Научно-исследовательский инженерный центр “Синтез”, муниципальный городской округ Очаково-Матвеевское, ул. Озерная, 42, оф. 510А, Москва, 119361 Россия

^bФГБОУ ВО МИРЭА – Российский технологический университет, просп. Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

*e-mail: mflid@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.08.2024 г.

После доработки 20.09.2024 г.

Принята к публикации 23.09.2024 г.

В обзорной статье рассмотрены фундаментальные и прикладные аспекты каталитических процессов хлорорганического синтеза. Синтез хлорорганических соединений имеет в основе перенос хлора путем реализации гомогенно- и гетерогенно-каталитических процессов хлорирования, гидро- и оксихлорирования, дегидрохлорирования, которые могут быть реализованы как в жидкой, так и в газовой фазах. Приведены основные кинетические и технологические закономерности процессов. Отдельное внимание уделено рассмотрению процессов, исследованиями которых активно занимался О.Н. Темкин: жидко- и газофазному гидрохлорированию ацетилену, а также жидкофазному оксихлорированию олефинов.

Ключевые слова: хлорорганический синтез, хлорирование, оксихлорирование, гидрохлорирование, кинетика, катализаторы, прикладной гомогенный и гетерогенный катализ

DOI: 10.31857/S0453881124030021, **EDN:** RVXIFO

1. ВВЕДЕНИЕ

Получение хлорорганических продуктов является обширной и, в то же время, достаточно специфической областью органического синтеза в целом. Специфичность заключается в том, что в хлорорганическом синтезе для получения целевых продуктов необходимо использовать чрезвычайно активные хлорирующие агенты, в первую очередь молекулярный хлор, хлороводород (в газообразном виде или в виде соляной кислоты), хлористый нитрозил, треххлористый фосфор и другие. В свою очередь, атом(ы) хлора, содержащиеся в молекуле органического соединения, обладают, как правило, малой реакционной способностью (прежде всего это относится к хлорзамещенным олефиновым соединениям).

Соединения, образующиеся в хлорорганическом синтезе, являются продуктами комплексной переработки минерального и органического сырья: поваренной соли, при электролизе которой получают хлор, и нефти или природного газа — исходных субстанций для получения органических продуктов. При этом масштабы потребления хлора должны строго соотноситься с масштабами

потребления каустической соды, образующейся наряду с хлором в процессе электролиза.

Объем мирового производства хлора составил в 2023 г. порядка 70 млн. тонн. При этом более 80% выпускаемого хлора находит применение в химической промышленности, в основном для получения продуктов хлорорганического синтеза.

Наиболее крупные потребители хлора — такие продукты как винилхлорид и, далее, поливинилхлорид, эпихлоргидрин, хлорметаны, перхлорэтилен, хлорпарафины и другие. Масштабы их производства и потребления исчисляются сотнями тысяч и миллионами тонн в год.

Хлорорганические соединения не встречаются в природе и полностью являются продуктами антропогенной деятельности. Первым синтезированным хлорорганическим соединением, по-видимому, был 1,2-дихлорэтан, полученный И. Дейманом и П. ван Труствейком с соавт. в 1795 г. и названный “маслом голландских химиков” [1]. Хронологически следующими значимыми событиями стали синтез винилхлорида, осуществленный Ю. Либихом и А.-В. Ренью в 1835 г. омылением дихлорэтана [2], а также

получение хлорзамещенных соединений метана, впервые описанное Ж. Дюма.

Понимание практической значимости хлорорганических соединений наступило уже в XX в., что способствовало в 1950–70-х гг. резкому росту объемов производства хлорорганических продуктов.

Перенос хлора в процессах синтеза хлорорганических соединений осуществляется путем реализации разнообразных реакций, среди которых следует выделить хлорирование, гидрохлорирование, дегидрохлорирование, окислительное (окси)хлорирование. При переработке отходов хлорорганических производств определенное значение имеют т. н. реакции “обесхлоривания”, в частности, окисление или гидрирование хлорорганических соединений.

Указанные процессы могут протекать как в жидкой, так и в газовой фазах, большей частью в присутствии катализаторов, выбор и условия использования которых (гомогенно- или гетерогенно-каталитический процесс) всецело определяются типом реакции.

2. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

2.1. Реакции хлорирования

Процессы газофазного хлорирования являются основным промышленным методом переработки парафиновых углеводородов с получением их различных хлорзамещенных соединений. Как правило, хлорирование ведут в полном объеме при температуре 500°C и выше в адиабатическом режиме. Для обеспечения взрывобезопасности обычно применяют большой избыток исходного углеводорода, продуктов реакции или инертного разбавителя, что в свою очередь требует организации рецикла. Однако процессы хлорирования сопровождаются побочными реакциями карбонизации, деструкции и образованием больших количеств полихлоридов.

В работах [3, 4] было показано, что при введении в систему контакта с развитой поверхностью скорость хлорирования метана резко возрастает. Факт ускорения реакции связывается со значительным увеличением поверхности: для стеклянной насадки в 10 раз, для кварцевого песка в 300 раз. Использование кварцевого песка значительно снижает энергию активации по сравнению с объемным процессом: 78.5 и 154 кДж/моль соответственно.

С технологической точки зрения процесс целесообразно проводить в псевдооживленном слое катализатора (контакта) с целью организации эффективного теплосъема и возможности варьирования соотношения хлора и углеводорода в широком диапазоне без специального разбавления реакционной смеси.

Осуществление процесса хлорирования в псевдооживленном слое представляет в первую очередь интерес для процессов получения хлорпроизводных метана и этана, а также перхлоруглеродов.

Первые работы по хлорированию метана в псевдооживленном слое катализатора относятся к середине 1960-х годов [5]. Было показано, что в псевдооживленном слое различных катализаторов (активный уголь, пемза, кварцевый песок и т. д.) в интервале температур 250–500°C и стехиометрическом соотношении $C_{12} : CH_4 = 4$ идет преимущественное образование четыреххлористого углерода (CCl_4). В результате изучения влияния температуры, соотношения реагентов и природы катализатора на состав реакционного продукта были выбраны условия (температура – 350–360°C, мольное соотношение $C_{12} : CH_4 = 3.6 : 1$, катализатор – активный уголь), обеспечивающие выход CCl_4 не менее 90%.

На основании комплекса лабораторных и опытных исследований выполнено математическое моделирование процесса хлорирования метана в псевдооживленном слое катализатора [6]. Расчет процесса по двухфазной модели и сравнение с экспериментальными данными опытной проверки в реакторе диаметром 600 мм показали, что при температуре 360–390°C и соотношении $C_{12} : CH_4 = (3.7–3.8) : 1$ имеет место полное связывание хлора; содержание CCl_4 в реакционном продукте составляет не менее 90 мас. %.

С современной точки зрения существенно больший интерес представляет преимущественное получение продуктов ограниченного хлорирования метана: метилхлорида, метилхлорида и хлороформа. В результате исследований по изучению реакции хлорирования метана и его хлорпроизводных в псевдооживленном слое силикагеля, активного угля и кварцевого песка было обнаружено, что в области температур 250–450°C в зависимости от вида катализатора сравнительная реакционная способность метана и его хлорзамещенных имеет вид:

на кварцевом песке: $CH_3Cl > CH_2Cl_2 > CH_4 > CHCl_3$,

на активном угле: $\text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{CHCl}_3 > \text{CH}_3\text{Cl} > \text{CH}_4$.

Для исчерпывающего хлорирования метана до CCl_4 целесообразно в качестве катализатора использовать активный уголь, а для ограниченного хлорирования — песок и силикагель. Соотношение констант скорости хлорирования метана и хлорметанов, полученных при хлорировании на песке в интервале температур 250–450°C, составляет $k_1 : k_2 : k_3 : k_4 = 1.0 : 2.0 : 1.0 : 0.5$ [4].

Сравнительные исследования процессов термического и фотохлорирования метана, а также хлорирования в присутствии большой группы контактов, различающихся макроструктурой и химической природой (кварц, перлит, кокс, силикагели), при температурах 275–400°C были проведены в работе [7]. В частности, показано, что процессы каталитического и фотохлорирования подчиняются одинаковым закономерностям: дробный порядок по метану (0.5–0.6) и близкий к первому порядок по хлору (0.8–1.0). Энергия активации в зависимости от природы контакта изменяется от 100 до 117 кДж/моль. Скорость реакции описывается уравнением:

$$r = \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_3}{k_4}} P_{\text{CH}_4}^{0.5} P_{\text{Cl}_2}$$

Установлено, что реакция хлорирования в присутствии пористых контактов протекает по гетерогенно-гомогенному механизму с генерацией атомарного хлора поверхностью контакта.

Хлорирование метана возможно и в присутствии хлоридов металлов, нанесенных на пористый носитель [8]. Как правило, используют хлориды металлов переменной валентности. Применение таких катализаторов снижает энергию активации процесса, повышает его скорость и выход продуктов глубокого хлорирования. Каталитические свойства таких систем также связываются с их способностью к генерированию атомарного хлора.

Важное значение имеют зависимости показателей процесса хлорирования от фактора масштабного перехода. Так, при увеличении

диаметра аппарата наблюдалась неудовлетворительная воспроизводимость лабораторных данных применительно к значениям конверсии реагентов и состава хлорметанов, а также к выходу побочных продуктов и сажеобразованию. Сопоставление данных, полученных в реакторах различного диаметра (от 50 до 600 мм), изучение плотной и пузырьковой фазы псевдооживленного слоя позволило авторам предположить наличие локальных перегревов не в пузырьках, а в плотной фазе, так называемых “сгущениях” частиц, и в связи с этим предложить трехфазную модель псевдооживленного слоя [9]. Такая трактовка требует дополнительных подтверждений.

Как и в случае метана, каталитическое хлорирование этана в отличие от хлорирования в объеме дает возможность осуществлять процесс в более мягких условиях и, следовательно, более селективно. В зависимости от выбранных условий и природы катализатора хлорирование можно проводить направленно, с преимущественным получением как одного хлорэтана, так и ряда хлорпродуктов. В качестве катализаторов хлорирования этана был испытан ряд материалов. Показано, что вещества с развитой поверхностью способствуют глубокому хлорированию с образованием полихлоридов, а с мало развитой поверхностью — ограниченному хлорированию с преимущественным образованием несимметричных хлорэтаноов [10].

В работе [11] изучена кинетика реакции хлорирования этана, этилхлорида и 1,1-дихлорэтана в псевдооживленном слое модифицированного силикагеля с мало развитой поверхностью. Выбор такого силикагеля обусловлен лучшими результатами в его присутствии по сравнению с каолином, пемзой, кварцевым песком и активным углем. Изучение реакции в диапазоне температур 170–350°C позволило предложить схему последовательно-параллельных реакций (схема 1).

Скорости расходования этана, хлорэтана и 1,1-дихлорэтана и скорости образования 1,1- и 1,2-дихлорэтаноов, 1,1,1-трихлорэтана описываются уравнением:

$$r = A_{\text{exp}}(-E / RT) P_{\text{RHCl}} P_{\text{Cl}_2}$$

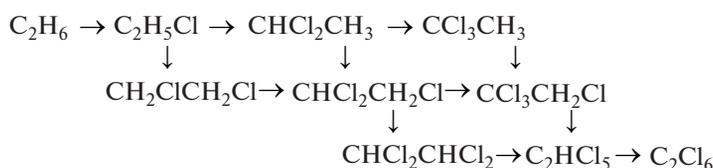
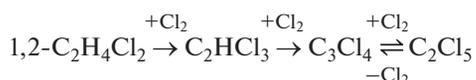


Схема 1. Последовательно-параллельные реакции превращений этана и его хлорпроизводных.

Полученные кинетические зависимости позволяют расчетным путем оценить скорость реакций и выход продуктов в процессе хлорирования

Каталитическое хлорирование хлоралканов можно рассматривать как один из вариантов переработки хлорорганических отходов в растворители — три- и перхлорэтилен. Как правило, хлорирование протекает при высоких температурах (>500°C). В зависимости от вида катализатора меняется селективность образования продуктов. Например, при хлорировании 1,2-дихлорэтана на активном угле получается преимущественно перхлорэтилен, а на пемзе и силикагеле — смесь три- и перхлорэтилена [11, 12, 13]. Процесс хлорирования на активном угле в интервале 350–550°C при соотношении Cl₂ : хлорпроизводные C₂ = 3 : 1 определяется скоростью хлорирования три- и перхлорэтилена в уравнении:



В работе [13] приведены уравнения для констант скорости этих реакций. Значения констант хорошо согласуются с экспериментальными результатами для исходных хлорпроизводных: 1,2-дихлорэтана, этилхлорида, 1,1,2-трихлорэтана и смесей разного состава.

При изучении стадии хлорирования тетрахлорэтана (перхлорэтилена) показано, что при температуре выше 400°C взаимные превращения перхлорэтилена и гексахлорэтана находятся в равновесии [13]. Процесс одновременного получения три- и перхлорэтилена на силикагеле в диапазоне температур 350–450°C можно представить схемой 2.

Эта схема не отражает истинного механизма процесса, но полученные значения констант скорости позволяют рассчитать состав продуктов, образующихся при хлорировании полихлоридов C₂ и их смесей. В зависимости от условий процесса и соотношения исходных реагентов состав продуктов можно варьировать в широких пределах, что в свою очередь дает возможность

разрабатывать различные варианты переработки хлорорганических отходов.

Такие процессы были реализованы в промышленных условиях. В частности, при хлорировании хлорорганических отходов в псевдооживленном слое песка при температуре 500–530°C и времени контакта 10 с в адиабатическом режиме степень превращения отходов близка к 100%, выход перхлоруглеродов равен 90–92%, соотношение перхлорэтилена и четыреххлористого углерода (CCl₄) составляет 1 : 1. CCl₄ может быть возвращен в процесс и переработан в дополнительное количество перхлорэтилена за счет реакции дехлорирования.

Закономерности реакций газофазного хлорирования олефинов, в частности, этилена, схожи с хлорированием предельных углеводородов. Применение псевдооживленного слоя контакта (силикагеля, активированного угля, пемзы и др.) при температурах, превышающих 300°C, ведет к образованию полихлоридов и сажи. Выход винилхлорида составляет 60–80%, остальное — полихлориды и продукты деструктивного хлорирования. При условии эффективного отвода тепла степень деструктивного хлорирования несколько снижается. Промышленного значения данный процесс не имеет.

2.2. Реакции с использованием хлороводорода

В производстве основных хлорорганических продуктов традиционными методами хлорирования и дегидрохлорирования (см. ниже) примерно половина используемого хлора превращается в хлороводород. Сюда относятся процессы заместительного хлорирования алифатических, ароматических и жирно-ароматических углеводородов, дегидрохлорирования полихлоралканов или их исчерпывающее деструктивное хлорирование [14]. Основным направлением утилизации хлороводорода является химическая переработка, т.е. его применение для синтеза хлорорганических продуктов, что возможно с помощью реализации процессов окси- и гидрохлорирования. Сочетание процессов хлорирования и гидрохлорирования или оксихлорирования позволяет создать сбалансированные по хлору технологии практически всех многотоннажных

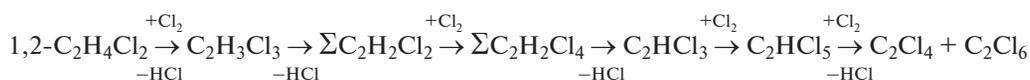
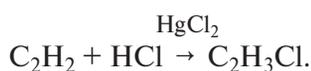


Схема 2. Получение три- и перхлорэтилена последовательным хлорированием 1,2-дихлорэтана и его хлорпроизводных. T = 350–450°C.

производств хлорорганических продуктов. Процессы гидрохлорирования и оксихлорирования характеризуются разнообразием используемых катализаторов, кинетических и технологических закономерностей, а также аппаратного оформления.

Процессы гидрохлорирования. Классические примеры утилизации хлороводорода – гидрохлорирование ацетиленов с получением винилхлорида и взаимодействия метанола с хлороводородом с образованием метилхлорида.

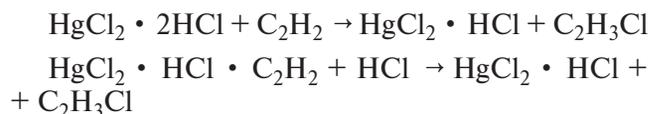
Гидрохлорирование ацетиленов – старейший способ получения хлорорганических соединений, в частности, винилхлорида.



Впервые реакция была осуществлена германским химиком Ф. Клатте в 1912 г. [15]. В промышленных условиях процесс был реализован компанией BASF в 1929 г. Процесс, характеризующийся простотой технологического оформления, протекает в неподвижном слое катализатора в реакторах трубчатого типа при температуре 120–220°C. Катализатором является дихлорид ртути (сулема), нанесенный на активированный уголь (АУ) в количестве 10–12 мас. %. Катализатор характеризуется высокой активностью и селективностью: степень превращения ацетиленов превышает 99%, селективность образования винилхлорида составляет 98–99%. Его активность в зависимости от условий проведения реакции колеблется в пределах $(0.43\text{--}2.14) \times 10^{-3}$ моль $\text{кг}^{-1} \text{с}^{-1}$. Как правило, гидрохлорирование проводят в режиме с 5–10%-м избытком хлороводорода. Единичная производительность реактора – 2–10 тыс. тонн в год. Срок службы катализатора в промышленных условиях колеблется от 0.5 до 1 года [16]. Необходимо отметить, что многочисленные попытки разработки альтернативного катализатора, не содержащего дихлорид ртути в качестве активного компонента и обладающего такими же высокими эксплуатационными характеристиками, не принесли успеха [12].

Согласно данным адсорбционных измерений [17, 18], связь $\text{HgCl}_2\text{--АУ}$ имеет химическую природу, и поэтому адсорбцию реагентов следует рассматривать как реакцию образования поверхностных компонентов $\text{HgCl}_2 \cdot \text{HCl}$, $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$, $\text{HgCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2$ и др. А.И. Гельштейном с соавт. в качестве активного центра принят комплекс

$\text{HgCl}_2 \cdot \text{HCl}$ [19], который через ряд интермедиатов превращается в винилхлорид по стадиям:



Уравнение скорости реакции выглядит следующим образом:

$$r = \frac{kP_{\text{C}_2\text{H}_2}P_{\text{HCl}}}{1 + b_{\text{C}_2\text{H}_2}P_{\text{C}_2\text{H}_2} + b_{\text{HCl}}P_{\text{HCl}}},$$

где $k = 1.03 \times 10^3 \times \exp(-2700/T)$, моль $\text{л}^{-1} \text{ч}^{-1} \text{МПа}^{-2}$; $b_{\text{C}_2\text{H}_2} = 1.65 \times 10^{-4} \times \exp(41000/T)$, МПа^{-1} ; $b_{\text{HCl}} = 9.47 \times 10^{-4} \times \exp(4900/T)$, МПа^{-1} ; $P_{\text{C}_2\text{H}_2}$, P_{HCl} – парциальные давления соответствующих компонентов.

Согласно Х. Шенкару и Д. Агню [20], существует два механизма реакции при различных температурах:

1) ниже 140°C ацетилен и хлористый водород адсорбируются на различных участках и реагируют на поверхности с образованием винилхлорида, который медленно десорбируется в газовую фазу;

2) при температуре выше 140°C количество адсорбированного ацетиленов мало и идет взаимодействие между ацетиленом из газовой фазы и адсорбированным хлоридом водорода.

В каталитической системе $\text{MgCl}_2/\text{АУ}$ активный уголь является не инертным носителем, а активным компонентом, и поэтому его химическая природа и структура оказывают заметное влияние на свойства катализатора. В работе [16] О.Н. Темкиным показано, что преобладающая роль в процессе гидрохлорирования ацетиленов принадлежит переходным порам с диаметром более 1 нм: чем больше переходных пор, тем активнее адсорбируется дихлорид ртути и тем активнее и стабильнее катализатор.

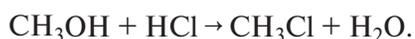
Согласно О.Н. Темкину [16], активность и стабильность катализатора в значительной степени зависят от наличия поверхностных функциональных групп. Например, увеличение содержания карбонильных групп понижает активность и стабильность катализатора, по-видимому, по причине способности к восстановлению дихлорида ртути вплоть до металлической ртути, а фенольные группы могут повышать стабильность за счет их окисления до хинонов.

Высокая активность ртутных катализаторов имеет оборотную сторону – повышение нагрузки

реакционной смеси при условии неравномерного распределения активности по слою катализатора сдвигает область максимальных тепловыделений процесса в участок слоя с большей каталитической активностью. Именно поэтому, несмотря на то что процесс гидрохлорирования протекает в кинетической области, при увеличении нагрузки реакционной смеси максимальная температура в слое возрастает (иными словами, тепловыделение в реакторе с повышением нагрузки растет быстрее, чем теплоотвод) [12]. Это приводит к существенным ограничениям единичной мощности промышленных реакторов, не превышающей, как правило, 2–10 тыс. тонн винилхлорида в год. Еще одним существенным недостатком процесса является высокая стоимость ацетилена.

И хотя в Китае рост объемов выпуска винилхлорида, по разным оценкам до 14–18 млн. тонн в год, достигнут, в основном, именно за счет процессов гидрохлорирования ацетилена, в последние годы наблюдается тенденция к созданию многотоннажных производств винилхлорида на основе этилена и выводу из эксплуатации ацетиленовых комплексов.

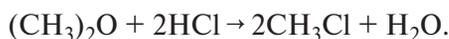
Один из успешно реализованных в промышленности процессов – взаимодействие метанола с хлороводородом с получением метилхлорида:



В качестве побочного продукта реакции образуется диметиловый эфир:



Диметиловый эфир также взаимодействует с хлороводородом:



Избыток хлороводорода по отношению к метанолу подавляет побочную реакцию образования диметилового эфира.

Синтез метилхлорида в газовой фазе реализован в промышленных условиях в достаточно широких масштабах. Процесс ведут в неподвижном слое катализатора в кожухотрубчатом аппарате при температуре 200–250°C, времени контакта 15–20 с и мольном соотношении $\text{HCl} : \text{CH}_3\text{OH} = (1.1–1.3) : 1$. Катализатором является хлорид цинка на носителе (активный уголь, оксид алюминия). В указанных условиях степень превращения метанола превышает 98%, селективность

по метилхлориду ~99%, активность катализатора составляет 1.4×10^{-3} моль $\text{кг}^{-1} \text{с}^{-1}$ [21].

На системах $\text{ZnCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, ZnCl_2/AU в диапазоне температур 150–250°C изучена кинетика реакции. Скорость реакции описывается уравнением второго порядка:

$$r = k P_{\text{CH}_3\text{OH}} P_{\text{HCl}}.$$

Каталитическая активность хлоридов металлов обусловлена совокупной способностью к комплексообразованию с метанолом и хлороводородом, причем в ходе процесса образуется тройной комплекс катализатора с реагентами [21, 22].

Как и при гидрохлорировании ацетилена, производительность реактора лимитируется в большей степени теплоотводом, чем активностью катализатора. Решению этой проблемы помогает использование двухполочного адиабатического реактора с промежуточным теплообменом. Режим работы агрегата: 130–330°C, время контакта – 1.2 с, мольное соотношение $\text{HCl} : \text{CH}_3\text{OH} = 1.3$. Производительность такого реактора в 3–4 раза превышает соответствующее значение в трубчатых реакторах при сохранении активности и селективности на уровне 99%. Помимо высокой единичной мощности полочный реактор характеризуется простотой конструкции и легкостью операций по загрузке и выгрузке катализатора.

Резервы дальнейшей интенсификации процесса получения метилхлорида из метанола заложены в усовершенствовании катализатора и, главным образом, носителя. Для поддержания высокой термостабильности катализатора и снижения уноса активного компонента возможно использование модифицирующих добавок к хлорцинковому контакту [22, 23].

Реакции гидрохлорирования этилена и хлоролефинов характеризуются выделением тепла и значительным уменьшением энтропии. В табл. 1 представлены термодинамические параметры некоторых реакций и значения равновесных выходов соответствующих хлорэтанов [13].

Таким образом, равновесный выход целевых продуктов в реакциях газофазного гидрохлорирования олефинов и хлоролефинов невелик и с повышением температуры снижается. Например, при 100°C только при гидрохлорировании этилена и винилхлорида равновесный выход целевых продуктов – этилхлорида и 1,1-дихлорэтана – может быть практически

Таблица 1. Термодинамические параметры реакций и значения равновесных выходов хлорэтано в реакциях гидрохлорирования этилена и хлоролефинов

Реакция	$-\Delta H^{\circ}_{298}$ кДж/моль	$-\Delta S^{\circ}_{298}$ Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	Выход при давлении 0.1/1 МПа		
			100°C	150°C	200°C
$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	71.72	128.4	0.98/0.99	0.92/0.97	0.73/0.91
$\text{CH}_2=\text{CHCl} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CHCl}_2$	72.81	143.8	0.93/0.98	0.74/0.92	0.52/0.83
цис- $\text{CHCl}=\text{CHCl} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$	48.10	137.2	0.14/0.54	0.03/0.20	0.02/0.06
транс- $\text{CHCl}=\text{CHCl} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}_2$	50.41	136.9	0.25/0.66	0.05/0.31	0.01/0.10
$\text{CH}_2=\text{CCl}_2 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{CH}_3-\text{CCl}_3$	51.25	150.2	0.09/0.74	0.015/0.12	0.003/0.03

полным, причем для этого требуется повысить давления до 1 МПа. Авторы работы [24] предложили уравнение, удовлетворительно описывающее реакцию гидрохлорирования винилхлорида в газовой фазе:

$$r = k(A_1A_2 - A/K),$$

где r – скорость образования 1,1-дихлорэтана; k – константа скорости; A , A_1 , A_2 – активности 1,1-дихлорэтана, HCl и винилхлорида соответственно в газовой фазе; K – константа равновесия.

Выражение для константы равновесия как функции температуры имеет следующий вид:

$$\ln K = 8.096 + (14.135/T - 4.900 \ln T + 0.0054T - 21.09)/1.987.$$

Как и в процессах жидкофазного гидрохлорирования олефинов (более подробно о них будет сказано ниже), наиболее эффективными катализаторами реакций гидрохлорирования в газовой фазе являются кислоты Льюиса (AlCl_3 , FeCl_3 , SnCl_4) на различных носителях – активированном угле, оксиде алюминия, силикагеле. Концентрация соли может варьироваться в достаточно широких пределах (1–20%). Как указывают авторы [25], наилучшие результаты при газофазном гидрохлорировании винилхлорида получены в случае применения катализатора ZnCl_2 (20%) на цеолите. В отсутствие катализатора гидрохлорирование олефинов в газовой фазе практически не идет из-за высокого активационного барьера (150–170 кДж/моль).

В целом, процессы газофазного гидрохлорирования олефинов не имеют серьезного прикладного значения, вследствие чего иссле-

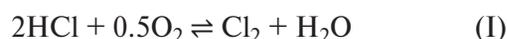
дования в этой области в последние годы практически не проводятся.

Процессы оксихлорирования. Оксихлорирование – процесс хлорирования углеводородов, протекающий при участии окисляющих агентов, в качестве которых обычно используют кислород, в частности, кислород воздуха. Источником хлора в этом процессе, как правило, является хлороводород. В качестве альтернативных хлорирующих агентов могут применять хлор, хлорид аммония или хлориды металлов переменной валентности [21].

Основной способ проведения оксихлорирования – газофазный процесс с использованием катализаторов на носителях. В качестве катализаторов почти исключительно используют соединения меди, в основном в форме дихлорида, с возможными добавками солей щелочных, редкоземельных и некоторых других металлов на пористых носителях разного состава и строения.

В зависимости от исходного углеводородного сырья и температуры процессы оксихлорирования могут осуществляться по различным механизмам, обобщенные схемы которых были предложены в [26].

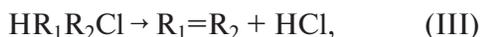
Механизм 1. Сопряжение реакции окисления хлористого водорода



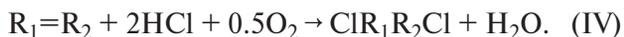
с реакцией заместительного хлорирования предельных углеводородов:



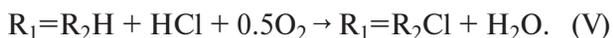
Механизм 2. Сопряжение реакций (II) и (III¹) механизма 1 с реакцией дегидрохлорирования предельных хлорпроизводных углеводородов:



Механизм 3. Реакция присоединительного оксихлорирования непредельных углеводородов:



Механизм 4. Реакция заместительного оксихлорирования непредельных углеводородов:



При оксихлорировании также неизбежно протекают побочные реакции глубокого окисления углеводородов и хлоруглеводородов до моно- и диоксида углерода, причем селективность образования этих продуктов может достигать 10–20%. Это в ряде случаев ставит под сомнение возможность практической реализации того или иного процесса. Вышеизложенное указывает на то, что оксихлорирование углеводородов является сложным многомаршрутным процессом, условия которого должны подбираться в зависимости от поставленной задачи.

Основой для процесса оксихлорирования послужила газофазная реакция (I) окисления хлороводорода с образованием молекулярного хлора и воды, открытая Г. Диконом в 1868 г. [12].

Окисление хлороводорода до хлора – обратимая реакция, протекающая обычно при температуре около 400°C. Зависимость константы равновесия от T имеет вид [27]:

$$\lg K_p = 6104.0/T - 7.0994.$$

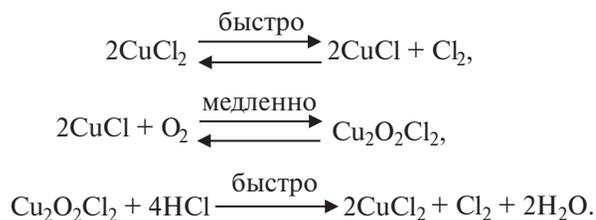
Величины K_p и степени конверсии HCl и O₂ заметно снижаются с повышением температуры процесса. Увеличение избытка кислорода и рост давления приводят к возрастанию степени конверсии HCl и содержания Cl₂ в реакционной смеси, но в интервале температур 600–700 К, когда скорость процесса достаточно высока, равновесная конверсия HCl не достигает 90%.

При совместном протекании реакций Дикона (I) и хлорирования (II), (III¹) равновесие реакции сдвигается за счет расходования хлора, вследствие чего может иметь место почти полное

превращение HCl. По этой причине все реакции оксихлорирования алканов, алкенов, а также их хлорпроизводных практически необратимы в рабочем интервале температур [28].

В условиях окисления HCl и высокотемпературного оксихлорирования каталитически активные компоненты, как правило, смеси хлоридов меди, щелочных и редкоземельных элементов, находятся на поверхности носителя в состоянии расплава. Появление в процессе хлоридов одновалентной меди, как и введение в систему хлоридов щелочных металлов, приводит к снижению температур плавления эвтектик в используемых катализаторах.

На основе результатов кинетических и адсорбционных исследований была предложена общая схема реакции Дикона в присутствии хлормедных катализаторов [26, 29, 30]:



Этой схеме соответствует следующее кинетическое уравнение:

$$r = 4k K [\text{CuCl}_2]^2 P_{\text{O}_2}/P_{\text{Cl}_2} = k^1 P_{\text{O}_2}/P_{\text{Cl}_2},$$

где K – константа равновесия термической диссоциации хлорида меди; k – константа скорости адсорбции кислорода.

Наиболее значимыми с прикладной точки зрения процессами, в которых превращения углеводородов реализуются посредством реакции Дикона, являются оксихлорирование низших парафинов – метана и этана.

Окисление HCl в присутствии метана протекает по кинетическим закономерностям, установленным для процесса Дикона, т.е. независимо от наличия в реакционной смеси хлорметанов. Была также выявлена общность кинетических закономерностей образования хлорметанов в реакциях оксихлорирования и прямого хлорирования в присутствии системы CuCl₂–KCl. Обе реакции характеризуются первым кинетическим порядком по метану, дробным по хлору и практически одинаковыми значениями энергии активации (113 кДж/моль). Скорости оксихлорирования и хлорирования могут быть описаны

уравнением степенного вида, где порядок по кислороду меняется от 0 до 0.25 [26, 31, 32]:

$$r = k P_{\text{CH}_4} P_{\text{Cl}_2}^{0.6} P_{\text{O}_2}^{-n}.$$

Окисление HCl протекает во всем объеме расплава на катализаторе, в то время как реакции хлорирования метана и хлорметанов, а также их окисление – на поверхности расплава. Кроме того, эти реакции идут на разных активных центрах, причем присутствие катиона переходных металлов в центрах, на которых происходит хло-

рирование, не обязательно. Реакция хлорирования метана до 425°C протекает преимущественно по гетерогенному механизму, а при более высоких температурах преобладающим может быть гетерогенно-гомогенный механизм с квадратичным обрывом цепи по хлору [33, 34].

Кинетические закономерности побочных реакций окисления метана и его хлорпроизводных характеризуются первым порядком по органической молекуле и кислороду [20]. Соотношение скоростей окисления метана и хлорметанов в интервале температур 300–450°C следующее:

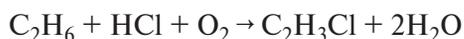
$r_{\text{CH}_3\text{Cl}}$	$r_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$	r_{CHCl_3}	r_{CH_4}	r_{CCl_4}
1	0.5	0.33	0.8	0.033

Сравнение активности большого числа катализаторов показало, что наиболее активной является система $\text{CuCl}_2\text{--KCl--LaCl}_3$ (возможно использование хлоридов и других редкоземельных элементов) [35]. Носители могут быть разными, но должны иметь ограниченно развитую поверхность [36].

Технологическое оформление процесса оксихлорирования метана может быть различным, с использованием псевдооживленного или неподвижного слоя катализатора. Возможна комбинация обоих вариантов, обеспечивающая эффективный теплосъем и высокую степень превращения исходных реагентов.

Проверка процесса оксихлорирования метана на опытной установке в трубчатом реакторе с диаметром трубки 34 мм и длиной 5 м показала, что при температуре 350°C, времени контакта 15 с и мольном соотношении $\text{CH}_4 : \text{HCl} : \text{O}_2 = 1.5 : 1.6 : 0.8$ значения конверсии реагентов HCl, CH_4 , O_2 составили 65, 18.6 и 75% соответственно. Селективность образования продуктов глубокого окисления не превышала 1% в расчете на поданный метан. Реализация процесса оксихлорирования метана в промышленных условиях может привести к созданию сбалансированной по хлору схемы производства хлорметанов. Однако такой промышленный процесс пока не реализован.

Газофазный каталитический процесс окислительного хлорирования этана до винилхлорида как целевого продукта по суммарному уравнению



представляет совокупность двух последовательных, кинетически независимо протекающих ре-

акций: окисление хлороводорода до хлора и хлорирование этана.

Пик исследовательских работ в этом направлении пришелся на 1970–80-е гг. и был сопряжен с существенной дешевизной природного газа в сравнении с аномально высокими ценами на нефтяное сырье в этот период.

Процесс протекает в присутствии традиционных катализаторов Дикона – хлорида меди с добавками на инертном носителе в интервале температур 350–600°C. В зависимости от условий его реализации возможно образование широкой гаммы хлорпроизводных этана и этилена. Для получения предельных хлорзамещенных углеводородов, например, дихлорэтана, процесс следует проводить при относительно невысоких температурах 350–400°C. Для преимущественного образования винилхлорида предпочтительно повышение температуры до 450–550°C.

Как и при оксихлорировании метана, реакции образования хлора и последующего хлорирования идут на различных активных центрах. Оксихлорирование этана и хлорпроизводных этан-этиленового ряда представляет собой сложный гетерогенно-гомогенный процесс, протекающий через ряд параллельно-последовательных стадий хлорирования, дегидрохлорирования, дехлорирования и сопровождается реакциями глубокого окисления исходных веществ и полупродуктов. Общая схема превращений этана приведена ниже (схема 3) [37].

При проведении процесса при температуре 500–550°C основными продуктами являются винилхлорид и этилен, суммарный выход которых достигает 80% [38]. Скорость убыли этана не за-

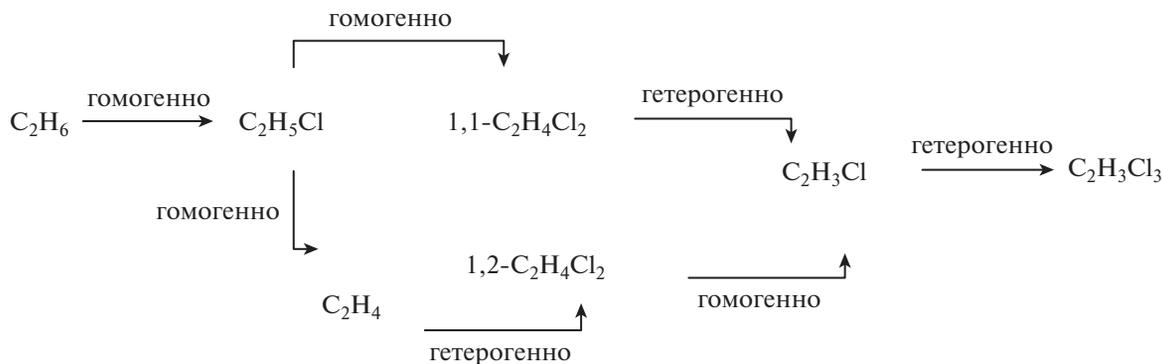


Схема 3. Общая схема превращений этана при его оксихлорировании.

висит от парциального давления HCl и хорошо описывается следующим уравнением [39]:

$$r_{\text{C}_2\text{H}_6} = k_1 P_{\text{C}_2\text{H}_6} P_{\text{Cl}_2}^{0.5}.$$

Величины наблюдаемых энергий активации реакций превращения предельных соединений составляют 125–137 кДж/моль [26].

Аналогичным закономерностям подчиняется и скорость убыли хлорпроизводных этана за исключением 1,1-дихлорэтана. Скорость его превращения не зависит от парциального давления хлора и подчиняется уравнению 1-го порядка. Единственный продукт превращения 1,1-дихлорэтана – винилхлорид [40].

В ходе процесса оксихлорирования этана протекают также побочные реакции окисления углеводородов и их хлорзамещенных с образованием оксидов углерода. Скорость реакций окисления описывается уравнением:

$$r = k P_i P_{\text{Cl}_2}^{0.5} P_{\text{O}_2}.$$

Основной вклад в скорость образования продуктов глубокого окисления вносят ненасыщенные соединения [41]; при этом введение одного атома хлора в молекулу резко (в 7–8 раз) повышает скорость окисления. Дальнейшее увеличение количества атомов хлора уменьшает выход продуктов CO_x : три- и тетрахлорэтены в условиях процесса практически не окисляются.

Технологические аспекты процесса оксихлорирования этана можно оценить на примере результатов исследований в псевдооживленном слое катализатора [42]. Для солевой композиции $\text{CuCl}_2 + \text{KCl}$ природа носителя в значительной степени влияет на степень превращения этана и селективность образования продуктов реак-

ции. Наилучшие результаты получены при использовании носителей, удельная поверхность которых не превышает 10 м²/г. Селективность процесса по винилхлориду составляет 35–40% при степени превращения этана ~95% [36, 43]. При таких значениях конверсии реагентов и в присутствии водяного пара (одного из продуктов процесса) происходят вторичные превращения: восстановление винилхлорида до этилена и окисление ацетилена до оксида углерода. Опытная проверка результатов лабораторных исследований процесса оксихлорирования этана в реакторе диаметром 200 мм подтвердила их воспроизводимость с учетом факторов масштабного перехода. Тем не менее, процесс оксихлорирования этана до настоящего времени не реализован в промышленных условиях.

Основные закономерности, наблюдаемые в процессе оксихлорирования этана, справедливы также для оксихлорирования хлорзамещенных углеводородов этан-этиленового ряда. Интерес к этим реакциям связан с необходимостью квалифицированной переработки хлорорганических отходов, образующихся во многих процессах получения хлорорганических продуктов. Целевые продукты процесса оксихлорирования хлорзамещенных углеводородов C_2 – ценные хлорорганические растворители – три- и перхлорэтилен. Катализатором процесса является, как правило, смесь хлоридов меди и калия, нанесенная на пористый носитель. Возможна активация катализатора за счет введения различных промоторов, в том числе для снижения температуры плавления смеси солей на поверхности катализатора [44]. Так же, как и в процессе оксихлорирования этана, предпочтительно использование носителей с низким значением удельной поверхности (до 10 м²/г) с целью снижения образования побочных продуктов глубокого окис-

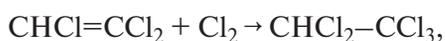
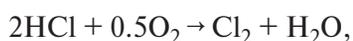
ления. При температуре 390–410°C и времени контакта 20–30 с в системе с неподвижным слоем катализатора конверсия дихлорэтана достигает 100%, селективность образования суммы три- и перхлорэтилена находится на уровне 70–80%, селективность образования продуктов окисления составляет 5–8% [21]. Скорость реакции оксихлорирования хлоралканов описывается выражением, аналогичным принятому для оксихлорирования этана.

Большим преимуществом процесса получения растворителей из хлорированных углеводородов C_2 методом оксихлорирования по сравнению с высокотемпературным хлорированием является практически полное отсутствие в продуктах высококипящих перхлоруглеродов (гексахлорбутadiен, гексахлорэтан), утилизация которых затруднена. К недостаткам относится образование оксидов углерода. Повышение температуры приводит, как правило, к увеличению выхода оксидов. Это, впрочем, не играет существенной роли, так как компенсируется фактом практически полной утилизации хлороорганических отходов с получением ценных товарных продуктов. Подробная информация по этому процессу приведена, например, в работе [12].

Возможным вариантом осуществления оксихлорирования хлорированных углеводородов может быть их окислительное дегидрирование. На примере 1,1,2-тетрахлорэтана процесс описывается следующим уравнением:



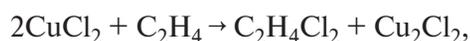
К основным преимуществам этого процесса относятся возможность использования в качестве исходного реагента, кроме хлоралкана, лишь кислорода (воздуха) и образование воды вместо хлороводорода или хлоридов металлов при получении хлоролефинов газофазным или жидкофазным дегидрохлорированием. Процесс окислительного дегидрирования представляет собой сложную совокупность реакций дегидрохлорирования, окисления и хлорирования промежуточных продуктов, протекающих по схеме:



Доказательством такой последовательности является тот факт, что максимальную селективность при сравнительно высокой активности проявляет хлормедный катализатор, обычно применяемый в реакциях оксихлорирования, а скорость всего процесса определяется стадией окисления хлороводорода [21, 45].

Окислительное дегидрирование 1,1,2,2-тетрахлорэтана оптимально проводить при температуре 390–410°C и времени контакта 20–30 с, что позволяет иметь при практически полной конверсии тетрачлорэтана селективность по сумме три- и перхлорэтилена более 80% [46]. В промышленных условиях процесс окислительного дегидрирования полихлорэтанов пока не реализован.

Из процессов окислительного хлорирования наибольшее практическое значение имеет окислительное хлорирование этилена с получением 1,2-дихлорэтана как ключевая стадия сбалансированной схемы производства винилхлорида. Окислительное хлорирование этилена протекает на катализаторах, содержащих $CuCl_2$, при значительно более низких (200–300°C) температурах, чем процессы Дикона или оксихлорирование предельных углеводородов, и не включает стадию окисления HCl . Механизм оксихлорирования предусматривает стадию взаимодействия этилена с $CuCl_2$, в результате которого образуется восстановленная форма меди:



Эта схема подтверждается наличием в катализаторе одно- и двухвалентной форм меди, причем с повышением температуры оксихлорирования содержание Cu^+ увеличивается [13].

Кинетика процесса оксихлорирования этилена была изучена рядом авторов [47–53]. Установлено, что хлороводород способствует лучшему диспергированию солевой фазы, а скорость процесса в упрощенном виде может быть записана уравнением:

$$r = k P_{C_2H_4}.$$

На основании кинетических данных предполагается, что взаимодействие катализатора с этиленом протекает медленно и предшествует стадии реокисления катализатора с участием кислорода. Отсутствие зависимости скорости от парциального давления HCl позволяет полагать,

что адсорбция HCl на катализаторе, являющаяся первичным актом процесса, протекает быстро.

Важнейшую роль в протекании процесса играет природа носителя. В отличие от силикагеля, практически инертного по отношению к солевым системам, использование $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к увеличению акцепторной способности катиона меди за счет образования мостиковых связей между катионами меди и катионами носителя. Это облегчает разрыв двойной связи этилена при его взаимодействии с катионами меди. Хлористый водород участвует не только в повышении дисперсности солевой фазы на поверхности катализатора, но также в формировании каталитически активных центров на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и регенерации исходного состояния меди. Роль кислорода не сводится лишь к окислению Cu^+ до Cu^{2+} , он также способствует миграции ионов хлора с образованием CuCl_2 [54].

Наряду с хлоридом меди в катализаторы оксихлорирования этилена могут вводиться в качестве промоторов или стабилизаторов хлориды таких металлов, как лантан, магний, калий и др., которые, с одной стороны, увеличивают способность катионов меди к координационному связыванию с олефинами, а с другой — способствуют уменьшению доли побочных реакций, в частности, реакций глубокого окисления [13].

Побочные продукты в процессе оксихлорирования этилена могут быть условно разделены на две группы:

1) побочные хлорорганические продукты, которые включают в себя большую часть хлорзамещенных углеводородов $\text{C}_1\text{—C}_2$ как парафинового, так и олефинового ряда;

2) продукты глубокого окисления — CO и CO_2 .

Ввиду того, что на долю оксидов углерода приходится до 70% этилена, превращающегося в побочные продукты, исследование условий их формирования является важной прикладной задачей. Показано [12], что скорость образования продуктов CO_x описывается уравнением типа:

$$r = k_H P_i P_{\text{O}_2}^{0.5}.$$

где k_H — наблюдаемая константа скорости, i — этилен или дихлорэтан, причем скорость окисления дихлорэтана примерно вдвое выше таковой этилена. Окисление этилена и дихлорэтана протекает, в основном, на активных центрах, содержащих фазы CuCl_2 и $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, избыточных относительно взаимодействия с носителем [55, 56].

Данные, полученные при исследовании структуры катализаторов и ее влияния на кинетические и технологические параметры, были использованы при разработке промышленного процесса оксихлорирования этилена.

Все процессы оксихлорирования этилена могут быть разделены по двум основным признакам: использование кислорода воздуха или чистого кислорода и применение псевдооживленного или неподвижного слоя катализатора. Катализаторы псевдооживленного слоя готовят на микросферах диаметром 20–100 мкм, средний радиус пор составляет 40–60 нм. Катализаторы, работающие в неподвижном слое, обычно формуют в цилиндры или шарики диаметром 3–6 мм.

В промышленных условиях конверсия HCl практически полная, а селективность образования 1,2-дихлорэтана достаточно высока как в псевдооживленном, так и в неподвижном слое катализатора. Выход 1,2-дихлорэтана по этилену и хлороводороду превышает 98%. Температура процесса в псевдооживленном слое катализатора обычно 210–240°C. Поскольку реакция оксихлорирования этилена весьма экзотермична (238 кДж/моль), из реакторов необходимо отводить большое количество тепла. Так как псевдооживленный слой практически изотермичен, то условия процесса одинаковы по всему слою. Оптимальная температура процесса достигается, прежде всего, за счет изменения режима работы охлаждающих элементов. По этой причине активность катализатора мало влияет на поддержание температуры. Выбор катализатора основан главным образом на его стойкости к истиранию, способности к оживлению слоя и селективности. Катализаторы, работающие в псевдооживленном слое, должны иметь прочную структуру, чтобы исключить возможность образования мелких частиц. Необходимо также избегать слипания его частиц, которое может нарушить режим псевдооживленного слоя или даже полностью исключить его образование [57].

Агломерация частиц характерна для катализаторов, в состав которых входят избыточные относительно взаимодействия с носителями фазы хлорида и гидроксохлорида меди. В режиме с преимущественным содержанием хлористого водорода в катализаторе происходит разрушение алюминатов одновалентной меди с образованием CuCl , нарушением баланса CuCl—CuCl_2 и формированием нестехиометрического комплекса $\text{HCuCl}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ с низкой температурой плавления (145°C) [55, 58]. В работе [12]

показано, что оптимальным является катализатор с максимальным атомным соотношением Al : Cu на внешней поверхности зерна. В этом случае на поверхности находится не более 25% всей меди, содержащейся в катализаторе. Именно это определяет возможность работы с малым (не более 2%) избытком этилена по отношению к хлористому водороду, а также низкую селективность процессов окисления, протекающих преимущественно на избыточных медьсодержащих структурах. Более подробная информация о взаимосвязи структуры катализаторов с их селективностью приведена в обзорах [59–61].

В работе [62] рассмотрены вопросы, связанные с увеличением единичной производительности промышленных реакторов псевдоожиженного слоя. Парадоксальным образом производительность реакторов может быть повышена за счет использования катализаторов с пониженной активностью. Уменьшение активности катализаторов на основе оксида алюминия обычно достигается за счет ввода хлоридов щелочных или щелочноземельных металлов (Me), в основном K и Mg. Введение этих добавок в атомном соотношении Me/Cu = 1–2.5 приводит к снижению константы скорости реакции оксихлорирования при 220°C в 3–5 раз. Полнота превращения хлороводорода в этом случае может быть достигнута повышением температуры до 245–255°C. Селективность процесса остается при этом на уровне 98–98.5% за счет того, что скорость реакций окисления этилена или дихлорэтана с образованием оксидов углерода меняется, как правило, симбатно скорости основной реакции оксихлорирования.

Процесс оксихлорирования этилена может быть также осуществлен в неподвижном слое катализатора. Технология его существенно отличается от таковой процесса в псевдоожиженном слое. Ввиду сильной экзотермичности реакции оксихлорирования и возможности локальных перегревов, реакторный узел состоит обычно из трех последовательно соединенных реакторов. Воздух подается в каждый из реакторов; этилен и хлористый водород в полном объеме поступают в первый реактор. Конверсия хлористого водорода на выходе из последней секции приближается к 99%.

Процесс протекает при температуре 220–280°C. По этой причине требования к катализаторам, используемым в каждом из трех реакторов, могут быть различными. В качестве носителя обычно применяют оксид алюминия с удельной поверхностью 200–400 м²/г. Активными ком-

понентами являются хлориды меди и калия. Увеличение доли меди в катализаторе способствует повышению его активности. Активность катализаторов возрастает от первого реактора к третьему [57]; содержание хлорида меди в катализаторе в третьем по ходу реакторе достигает 18 мас. %.

Процесс оксихлорирования этилена в неподвижном слое катализатора несколько более селективен по сравнению с таковым в псевдоожиженном слое, однако более сложен в эксплуатации и менее технологичен. Поэтому выбор метода оксихлорирования определяется часто субъективными обстоятельствами. По состоянию на 2024 г. около 70% всех известных промышленных процессов реализованы в псевдоожиженном слое катализатора.

Окислительное хлорирование пропилена представляет промышленный интерес с точки зрения непосредственного получения аллилхлорида одностадийным замещением водорода на хлор. В области умеренных температур (150–350°C) на медьсодержащих смешанных солевых катализаторах основным продуктом процесса является 1,2-дихлорпропан [21]. Повышение температуры способствует образованию аллилхлорида, но одновременно ускоряет реакции глубокого окисления; возрастает также унос активной фазы с поверхности катализатора. При использовании традиционных катализаторов, например, CuCl₂–MgCl₂–LiCl/пемза необходимы высокие температуры (450–500°C). Селективность образования аллилхлорида достигает 90%, активность катализатора составляет 2.33 × 10⁻³ моль кг⁻¹ с⁻¹ [63]. Металлы платиновой группы более активны в этом процессе: температура может быть снижена до 240–260°C [64]. Предполагается, что аллилхлорид образуется в присутствии палладия через стадию π-аллильного комплекса; палладий при этом хлорируется (схема 4).

Скорость образования аллилхлорида можно представить уравнением:

$$r = k_2 K_1 [\text{PdCl}_2] [\text{Pd}] P_{\text{C}_3\text{H}_6},$$

где r – скорость реакции; K_1 – константа равновесия реакции взаимодействия пропилена с палладием; k_2 – константа скорости образования аллилхлорида.

В работе [26] показано, что солевые композиции хлорида меди с хлоридами щелочных металлов катализируют в условиях оксихлорирования лишь аддитивный процесс, а образо-

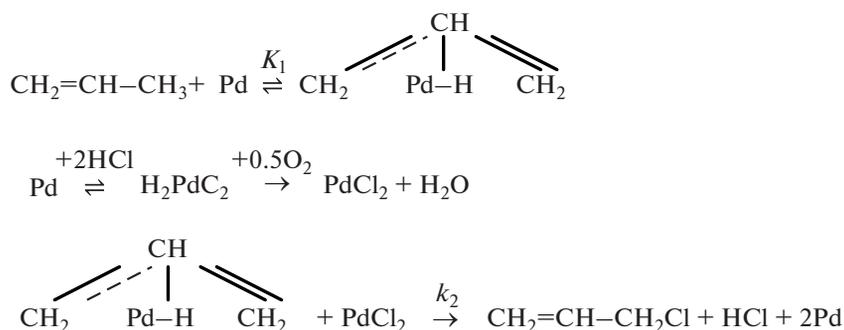


Схема 4. Образование аллилхлорида.

вание аллилхлорида происходит только за счет дегидрохлорирования 1,2-дихлорпропана. При этом смешанная система $\text{CuCl}_2\text{--PdCl}_2\text{--KCl}$ на носителе в зависимости от окислительно-восстановительных свойств реакционной среды способна катализировать тот или другой вид оксихлорирования. В частности, варьируя соотношение концентраций пропилена и кислорода, можно менять направленность процесса: избыток пропилена повышает выход аллилхлорида и наоборот – избыток кислорода способствует образованию 1,2-дихлорпропана [65].

Упомянем вкратце о процессе оксихлорирования бензола. Данный процесс был разработан в 1930-х гг. и был положен в основу синтеза фенола по методу Рашига. При этом монохлорбензол имеет и самостоятельное значение как исходное сырье для производства красителей (нитрохлорбензолы) и гербицидов. Основным компонентом катализатора, как и при оксихлорировании алифатических и олефиновых углеводородов, является хлорид меди. Возможна также добавка хлоридов щелочных металлов, например, лития. В качестве носителя применяют оксид алюминия, силикагель, цеолиты и др. Процесс оксихлорирования бензола можно проводить как в неподвижном, так и в псевдооживленном слое катализатора. Условия проведения процесса: $150\text{--}300^\circ\text{C}$, соотношение $\text{C}_6\text{H}_6 : \text{HCl} = 10 : 1$. Большой избыток бензола способствует подавлению вторичных реакций образования полихлорбензолов. Содержание монохлорбензола в сырье достигает 68% [66]. Для системы $\text{CuCl}_2\text{--KCl/Al}_2\text{O}_3$ скорость реакции подчиняется уравнению первого порядка по бензолу и половинного по кислороду [67]. Подробнее закономерности процесса оксихлорирования бензола рассмотрены в обзоре [65]. Для большего понимания закономерностей процес-

са необходима его более детальная проработка. Это же относится и к выбору катализатора.

2.3. Реакции дегидрохлорирования

Дегидрохлорирование хлоралканов является основным методом получения хлорорганических продуктов, содержащих в молекуле двойные связи: винилхлорида, дихлорэтиленов, трихлорэтилена и др. Использование катализаторов в процессах дегидрохлорирования позволяет значительно (на $100\text{--}200^\circ\text{C}$) снизить температуру по сравнению с термическими процессами. Кроме того, применение катализаторов может менять направление дегидрохлорирования, что играет существенную роль при переработке несимметричных молекул, например, 1,1,2-трихлорэтана.

Наибольшее количество исследований посвящено процессу каталитического дегидрохлорирования 1,2-дихлорэтана, что в первую очередь связано с масштабами производства винилхлорида.

Каталитические системы для реакций дегидрохлорирования, как правило, представляют соли (чаще хлориды) металлов I и II групп на носителях с развитой поверхностью (активированный уголь, SiO_2 , Al_2O_3 и др.). Однако при высокой начальной активности все они в процессе 3–4 ч работы дезактивируются и, как правило, необратимо. Это обстоятельство является главным препятствием для внедрения процесса каталитического дегидрохлорирования в промышленную практику [12].

Скорость реакции дегидрохлорирования 1,2-дихлорэтана описывается уравнением 1-го порядка:

$$r = k \text{C}_{\text{дхэ}},$$

где k – наблюдаемая константа скорости, $\text{C}_{\text{дхэ}}$ – концентрация 1,2-дихлорэтана.

В зависимости от используемого катализатора энергия активации составляет 80–120 кДж/моль.

Наиболее перспективными могут считаться системы на основе активированных углей. Компания “Wacker-Chemie” применяла в промышленных условиях хлорид бария, нанесенный на активированный уголь [57]. Данные, полученные в работе [68], показывают, что на катализаторе $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2/\text{AU}$ при температуре 300–330°C конверсия дихлорэтана, превышающая в начальный период 99%, затем несколько снижается и стабилизируется на уровне 80%. Селективность образования винилхлорида достигает 88–90%, основным побочным продуктом является этилен, образующийся, по-видимому, за счет протекания реакции дехлорирования 1,2-дихлорэтана. Высказано предположение о том, что стабильность катализаторов, а также селективность процесса в большой степени зависят от соотношения основных и кислотных центров на поверхности активированного угля. В целом, по достигнутым показателям процесс каталитического дегидрохлорирования дихлорэтана пока не может конкурировать с реализованным в промышленных условиях процессом термического пиролиза, более подробная информация о котором приведена, например, в обзоре [69].

Реакция дегидрохлорирования 1,1,2-трихлорэтана изучена в широком интервале температур: 300–600°C на различных катализаторах, представляющих собой хлориды щелочных металлов на носителях — оксидах алюминия и кремния, цеолитах, активированных углях и др. В процессе разложения 1,1,2-трихлорэтана образуются 1,1-дихлорэтилен (винилиденхлорид), цис- и транс-1,2-дихлорэтилены, причем целевым продуктом является винилиденхлорид.

Наличие двух атомов хлора в CHCl_2 -группе вызывает более сильное оттягивание электронов от водородного атома по сравнению с CH_2Cl -группой, в связи с чем он более протонизирован. Поэтому использование катализаторов основного характера приводит к преимущественному образованию винилиденхлорида, а на катализаторах с кислотными свойствами увеличивается выход 1,2-дихлорэтиленов. 1,2-трихлорэтан менее реакционноспособен по сравнению с 1,2-дихлорэтаном — при 400°C конверсия 1,1,2-трихлорэтана составляет 80%, селективность по винилиденхлориду — 73% [70]. Показатели процесса уступают жидкофазному омылению 1,1,2-трихлорэтана, в котором винилиденхлорид образуется практически количественно.

Основным продуктом каталитического дегидрохлорирования 1,1,2,2-тетрахлорэтана в области температур 200–500°C является трихлорэтилен. Катализаторы, применяемые для этой реакции, аналогичны используемым для дегидрохлорирования ди- и трихлорэтанов. В интервале температур 210–275°C скорость процесса удовлетворительно описывается уравнением 1-го порядка. Тетрахлорэтан более реакционноспособен по сравнению с ди- и трихлорэтаном: конверсия достигает практически 100% уже при 280°C. Тем не менее, более распространен в промышленных условиях процесс жидкофазного омыления.

При рассмотрении реакций дегидрохлорирования особое место занимает каталитический пиролиз хлористого метила. Наряду с описанным в литературе и реализованным в промышленных условиях МТО-процессом (метанол в олефины), см., например, [71], пиролиз хлористого метила может являться альтернативным путем получения низших олефинов — этилена и пропилена — из природного газа. Возможным преимуществом данного процесса перед МТО-технологией является отсутствие на промежуточных стадиях технологической схемы кислородсодержащих органических соединений, очистка от которых достаточно затруднительна.

Процесс каталитического пиролиза хлористого метила протекает при 400–450°C на цеолитных или силикоалюмофосфатных катализаторах типа SAPO-34. Процесс изучен достаточно мало, однако данные, опубликованные, например, в работах [72, 73], указывают на перспективность этого направления.

Исследования процесса на цеолите ЦВМ (аналог цеолита ZSM-5) показали, что конверсия исходного метилхлорида при 400°C достигает практически 100%. Максимальная суммарная селективность образования этилена и пропилена (40%), имеющая место в начальный момент времени, возрастает с увеличением времени пробега, однако одновременно снижается конверсия хлористого метила. Авторы [73] объясняют этот эффект тем, что отлагающийся на катализаторе кокс уменьшает размер пор катализатора, препятствуя проходу более крупных молекул.

По сравнению с ЦВМ катализатор SAPO-34 менее активен. Процесс пиролиза хлористого метила с конверсией 55–60% идет на нем при 500°C и времени контакта 1.5 с. Однако этот катализатор более селективен в отноше-

нии этилена и пропилена (до 85%) вследствие, в первую очередь, узких трехмерных пор и каналов (1.1–0.65 нм) и малого размера входных окон (0.366 нм), ограничивающих образование и диффузию больших молекул.

Скорость реакции подчиняется уравнению первого порядка [73]. Первым актом является, видимо, отщепление хлористого водорода с появлением бирадикала C_2H_2 : и последующей его димеризацией.

Вследствие закоксованности катализаторы теряют активность в течение 1.5–2 ч, однако регенерация воздухом при 500–550°C полностью восстанавливает их эксплуатационные характеристики [73]. Это указывает на целесообразность применения в опытных и, далее, в промышленных условиях движущегося слоя катализатора с непрерывной циркуляцией в системе реактор–регенератор [74].

Хлороводород, выделяющийся при пиролизе хлористого метила, может быть использован в процессе окислительного хлорирования метана с преимущественным образованием хлористого метила и подачей его на пиролиз. Процесс получается в этом случае полностью сбалансированным по хлору, причем хлороводород находится в постоянном рецикле [74].

2.4. Реакции гидродеchlorирования

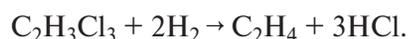
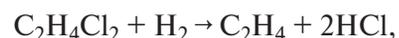
Каталитическое гидродеchlorирование является одним из перспективных методов переработки хлорорганических отходов. В присутствии восстановителя (водорода) происходят гидрогенолиз C–Cl-связей и образование C–H-связей. В результате этого токсичные хлорорганические компоненты отходов превращаются в продукты с невысоким содержанием хлора или в углеводороды и хлороводород. Проведение процесса в восстановительной среде исключает возможность появления хлордиоксинов и парниковых газов (CO_x).

Процессам каталитического гидродеchlorирования посвящено значительное количество публикаций, среди которых следует выделить обзоры [75–77] и статьи [78–80]. Основными объектами, на которые может быть распространен метод каталитического гидродеchlorирования, являются отходы производств винилхлорида (в основном хлорорганические соединения C_2) и эпихлоргидрина (в основном хлорорганические соединения C_3).

Результаты процесса гидродеchlorирования в значительной степени определяются исполь-

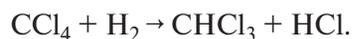
зуемой каталитической системой и условиями его проведения. При переработке отходов этим методом возможно осуществление процессов селективного и исчерпывающего гидродеchlorирования.

Реакции селективного гидродеchlorирования направлены на получение хлоралифитических соединений с пониженным содержанием хлора по сравнению с исходным хлоруглеводородом. Например, при гидродеchlorировании хлорпроизводных C_2 целевым продуктом является этилен, который вместе с хлористым водородом может быть переработан в производстве винилхлорида по сбалансированной схеме.



Тем самым достигается сбалансированность процессов по углеводородному сырью.

Метод гидродеchlorирования может быть также применен при переработке четыреххлористого углерода, выпуск которого запрещен Монреальским протоколом 1987 г., в хлороформ:



Более подробная информация об этом процессе приведена ниже, в разделе “Каталитические реакции в жидкой фазе”.

Селективное гидродеchlorирование хлорпроизводных этан–этиленового ряда целесообразно проводить в присутствии никельсодержащих катализаторов [79]. Например, при гидродеchlorировании 1,1,2-трихлорэтана использование катализаторов $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (4% Ni) с добавками 0.01% Pd при температуре 250–280°C, времени контакта 10 с и мольном соотношении водород : трихлорэтан = 3 : 1 позволяет достичь 100%-й конверсии исходного углеводорода с селективностью образования этилена на уровне 87–90%. Основным побочным продуктом является этан с селективностью образования 9–11%. Возможно также применение промышленного Ni–Mo-катализатора, на котором при полной конверсии ди- или трихлорэтана селективность образования этилена превышает 70% [79]. Несмотря на достаточно высокую селективность процесса гидродеchlorирования хлоруглеводородов C_2 , при промышленной реализации возникает ряд трудностей, вызванных присутствием в отходах соединений фракций хлоруглеводородов C_1 , C_4 , C_6 и определенными проблемами,

связанными с выделением продуктов их превращений из реакционной смеси.

В работе [80] показано, что гидродегидрохлорирование идет преимущественно по механизму, предполагающему мультисетчатый отрыв атомов хлора от молекулы исходного соединения. Скорость реакции гидродегидрохлорирования в условиях стехиометрических соотношений водород : хлоруглеводород выражается следующим уравнением:

$$r = k_{\text{H}} P_{\text{H}_2}.$$

Реакционная способность хлоролефинов при этом ниже по сравнению с хлоралканами [82].

Процесс исчерпывающего гидродегидрохлорирования проводится в избытке водорода в реакционной смеси. В этих условиях основными продуктами процесса являются предельные углеводороды: этан, бутан, циклогексан и хлороводород, который может быть использован, например, для получения соляной кислоты. Смесь углеводородов и избыточного водорода представляет собой высококалорийное топливо [79, 81]. Избыток водорода способствует также стабильной работе катализатора [83]. Наилучшие результаты зафиксированы на катализаторе 0.5% Pd/Al₂O₃. При гидродегидрохлорировании смеси хлорпроизводных C₂ при 300°C и пятикратном или более высоком избытке водорода селективность образования этана превышает 95% при полной конверсии исходных хлорорганических соединений [81]. Катализатор в течение 300 ч работает без снижения активности.

Для переработки вторичных отходов, таких как гексахлорбензол, гексахлорэтан и др., также целесообразно использовать палладиевые катализаторы. Обесхлоренные органические продукты направляются далее на сжигание, а хлороводород может быть утилизирован в технологическом процессе. Подробная информация о теоретических и прикладных аспектах процессов гидродегидрохлорирования приведена в обзоре [84].

2.5. Реакции каталитического окисления

Процессы каталитического окисления являются, наряду с гидродегидрохлорированием, одним из возможных способов переработки любых хлорорганических отходов, в том числе содержащих взвешенные неорганические примеси и смолистые вещества. Конечные продукты процесса — диоксид углерода, хлороводород и вода.

Процесс проводят при температуре 400–500°C, что существенно ниже по сравнению с термообезвреживанием. Предпочтительно проведение процесса в псевдооживленном слое катализатора — это позволяет легко утилизировать реакционное тепло [85]. К недостаткам процесса относится безвозвратная потеря углеродной составляющей отходов — образующийся диоксид углерода выбрасывается в атмосферу.

Катализаторы, которые используются в этом процессе, должны характеризоваться прежде всего высокой активностью и стабильностью. В работах [86, 87] указано, что катализаторы, применяемые в процессе, могут быть условно разделены на четыре группы: содержащие благородные металлы, простые оксиды, сложные оксиды, солевые катализаторы. Как показывает практика, наиболее эффективны и устойчивы к дезактивации катализаторы, содержащие 0.5% Pd/Al₂O₃. Они обеспечивают высокую скорость процесса окисления. Например, при объемной скорости на уровне 30000 ч⁻¹ конверсия хлорбензола составляет 92% [88]. Скорость реакции обычно подчиняется уравнению 1-го порядка по хлоруглеводороду. Энергия активации процесса на промышленных платиновых катализаторах составляет примерно 40 кДж/моль [89].

В промышленных условиях процесс каталитического окисления хлорорганических отходов реализован на нескольких установках по получению винилхлорида. Наиболее известен процесс компании “Oxy Vinyls” (США).

3. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

3.1. Реакции хлорирования

Процессы жидкофазного хлорирования осуществляются аналогично газофазным под действием температуры, освещения, химических инициаторов и катализаторов. Ввиду того, что жидкофазные процессы проводят при относительно низких температурах, роль инициаторов при их реализации более значительна.

Жидкофазное хлорирование алканов протекает преимущественно по радикально-цепному механизму. Хлорирование же алкенов может идти как по радикально-цепному, так и по ионному механизмам, но более распространен последний.

Хлор — достаточно сильный электрофил, и для его присоединения к ненасыщенным углеводородам часто не требуется специальных ка-

тализаторов. Присоединение хлора по двойной связи протекает через промежуточное образование π -комплекса, иона карбония и взаимодействие последнего с ионом хлора (Cl^-). Механизм процесса зависит от полярности среды, которая определяет степень разделения заряда в переходном состоянии. В полярных средах реализуется вышеприведенный механизм, а в малополярных π -комплекс может превращаться в продукты по молекулярному механизму [90, 91]. Определяющей скоростью процесса, по-видимому, является стадия превращения π -комплекса. В случае полярных сред сольватация π -комплекса облегчает его переход в ион карбония, а скорость процесса обычно описывается уравнением второго порядка:

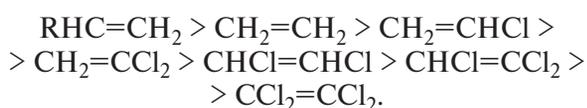
$$r = k [\text{Cl}_2] [>\text{C}=\text{C}<].$$

В малополярных средах вторая молекула хлора может способствовать отщеплению хлораниона и образованию карбокатиона, в связи с чем порядок по хлору становится больше единицы. Протеканию процесса аддитивного хлорирования в малополярных средах благоприятствует присутствие кислоты Льюиса. Наиболее часто используется хлорид железа. Механизм его действия включает предварительное образование комплекса с галогеном и алканом.

Скорость реакции в условиях использования хлорида железа как катализатора обычно описывается уравнением третьего порядка:

$$r = k [\text{FeCl}_3] [>\text{C}=\text{C}<] [\text{Cl}_2].$$

В отношении реакционной способности ненасыщенных углеводородов и их хлорпроизводных можно утверждать, что электронодонорные заместители должны ускорять реакцию электрофильного присоединения, электроноакцепторные – замедлять. В соответствии с этим высшие гомологи этилена взаимодействуют с хлором быстрее, чем сам этилен, а реакционная способность его хлорпроизводных снижается по мере накопления хлора в молекуле [13, 92]:



3.2. Хлорирование этилена

Процесс жидкофазного хлорирования этилена обычно проводят в среде продукта – дихлорэтана. В жидкость подают газообразные реаген-

ты – хлор и этилен. Катализаторами процесса являются, как правило, кислоты Льюиса. Жидкофазное хлорирование этилена относится к быстрым реакциям, идущим по электрофильному механизму. Единственный продукт электрофильного присоединения хлора к этилену – 1,2-дихлорэтан. Конверсия исходных реагентов и селективность процесса близки к 100%. Побочные соединения, образующиеся в незначительных количествах при практической реализации процесса, представляют собой продукты радикально-цепных реакций, протекающих в жидкой и газовой фазах.

В процессе получения дихлорэтана жидкофазным хлорированием этилена может быть переработан хлор любого состава – от абгазного с концентрацией 45–50% до испаренного с концентрацией более 99%. Реакция хлорирования этилена в присутствии даже следовых количеств катализатора, например, хлорного железа, происходит практически мгновенно. В силу этого повышается роль факторов, влияющих на селективность процесса. К таким факторам относятся:

- температура;
- давление;
- мольное соотношение реагентов;
- качество сырья;
- катализаторы и ингибиторы;
- дисперсность подаваемых реагентов;
- циркуляция реакционной массы и т.д.

Подробно влияние этих и других факторов изложено, например, в [12] (том 1, стр. 377).

При достаточно низких (до 30°C) температурах хлор почти исключительно присоединяется по двойной связи; повышение температуры до 50–80°C способствует увеличению выхода продуктов заместительного хлорирования, в основном 1,1,2-трихлорэтана. При температурах выше 83.5°C процесс проходит в среде кипящего дихлорэтана с отбором целевого продукта в паровой фазе. Ввиду экзотермичности реакции хлорирования этилена на 1 моль синтезированного дихлорэтана может быть испарено ~6 молей дихлорэтана. По этой причине необходима организация потока рециклового дихлорэтана для поддержания в реакторе уровня реакционной массы. Это приводит к большому количеству вариантов аппаратного оформления процесса.

Ввиду возможности протекания побочных реакций заместительного хлорирования этилена

в газовых пузырях в систему может быть введено некоторое количество кислорода как ингибитора реакций заместительного хлорирования.

Процесс обычно проводят с 5–20%-м избытком этилена по отношению к хлору. Лимитирующей является стадия растворения реагентов; поэтому процесс описывается наиболее адекватно с помощью диффузионной модели [12].

Существует достаточно значительное число патентов на каталитические системы, использующиеся в процессе прямого хлорирования этилена [12]. Большинство предлагаемых катализаторов содержит в своем составе хлорид железа, который является одновременно эффективным ингибитором реакций заместительного хлорирования в жидкой фазе. В литературе имеются данные о повышении селективности процесса за счет применения комплексных катализаторов, представляющих собой тетрахлорферраты щелочных металлов [12]. В частности, селективность образования дихлорэтана в присутствии катализатора NaFeCl_4 составляет 99.94%, что на 0.2–0.3% выше по сравнению с использованием в процессе FeCl_3 .

При описании процесса прямого хлорирования этилена следует учитывать вклад реакций заместительного хлорирования 1,2-дихлорэтана до 1,1,2-трихлорэтана и, далее, тетрахлорэтана. Эта задача может быть решена путем определения относительных констант скорости протекающих реакций по схеме 5.

Скорость соответствующих стадий можно записать в следующем виде:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A]^n[C]^m \times f[\text{In}],$$

$$\frac{d[B^I]}{dt} = -k_1[A]^n[C]^m \times f[\text{In}] - (k_2^I + k_2^{II})[B^I]^n[Cl_2]^m \times f[\text{In}],$$

где $f[\text{In}]$ – функция, учитывающая влияние инициатора.

Полагая, ввиду однотипности всех стадий, что порядки реакций n и m , а также $f[\text{In}]$ одинаковы во всех уравнениях, получаем:

$$\frac{d[B^I]}{d[A]} = -1 + \frac{k_2^I + k_2^{II}}{k_1} \cdot \frac{[B^I]^n}{[A]^n}.$$

Зная распределение продуктов хлорирования $[B]$, $[A]$ и др., можно определить отношение констант скорости реакций хлорирования. При изучении хлорирования 1,2-дихлорэтана при 80–90°C установлен следующий ряд активности хлорэтаноов по отношению к активности 1,2-дихлорэтана, принятой за 1: $\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$ – 0.108 (превращение в $\text{CH}_2\text{ClCCl}_3$) и 0.123 (превращение в $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$), $\text{CH}_2\text{ClCCl}_3$ – 0.047, $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$ – 0.099, C_2HCl_5 – 0.033 [13].

Данные закономерности могут учитываться в процессах хлорирования других органических соединений.

3.3. Реакции с использованием хлороводорода

Реакции с применением хлороводорода, протекающие в жидкой фазе, с точки зрения получения соответствующих продуктов аналогичны газофазным реакциям гидрохлорирования ацетиленов и олефиновых соединений, а также его взаимодействия с метанолом.

Гидрохлорирование ацетиленов в жидкой фазе идет в присутствии кислотно-основных или металлокомплексных катализаторов. К ним относятся AlX_3 , SnX_4 , SbX_4 , SbX_5 в неводных растворах и комплексы Hg(II) , Cu(I) , Pd(II) , Pt(II) в водных и неводных растворах.

Основной комплекс исследований и технологических проработок процесса был проведен Р.М. Флидом, О.Н. Темкиным, Г.К. Шестаковым и Л.Г. Бруком в 1950–70-х гг. Целью исследований являлась разработка технологического процесса получения винилхлорида на нертутных катализаторах, которые по активности не уступали бы классической системе HgCl_2 /активированный уголь, использующейся в газофазных процессах.

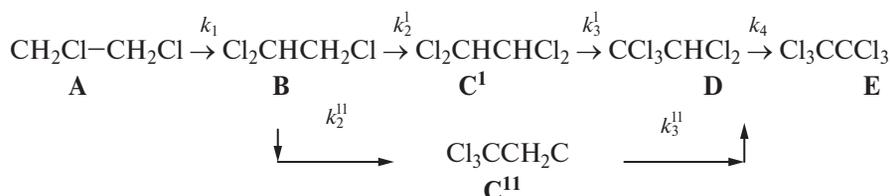


Схема 5. Общая схема превращений при жидкофазном заместительном хлорировании 1,2-дихлорэтана.

Среди гомогенно-каталитических систем синтеза винилхлорида наиболее интересны с практической точки зрения системы на основе комплексов Hg(II), Cu(I) и Pt(II). Наиболее активны системы CuCl–*N*-метилпирролидон–HCl, HgCl₂–CuCl–HCl–H₂O и Pt(II)–HCl–C₂H₅OH, которые в 1970-х гг. рассматривались как основа для реализации новых промышленных процессов синтеза винилхлорида.

Технологические аспекты жидкофазного гидрохлорирования ацетилена рассмотрены в монографии [16]. Реакция гидрохлорирования в водной среде осложняется побочной реакцией образования ацетальдегида. Для устранения побочных процессов к хлоридам ртути и меди (и др.) добавляют фосфин и алкиларилфосфины. Для предотвращения дезактивации катализатора восстановителями, присутствующими в ацетилене в качестве примесей, в водные растворы дихлорида ртути вводят хлориды железа [16].

Процесс жидкофазного гидрохлорирования проводят при температуре 50–95°C в реакторах барботажного типа. Концентрация хлористого водорода в воде должна быть не менее 5%. Конверсия ацетилена за проход составляет 40–50% на медных катализаторах и 75–90% на ртутных.

Основное преимущество жидкофазного процесса – относительная легкость решения проблемы теплосъема, а, следовательно, и укрупнения реакционного аппарата. Основной недостаток – пониженные значения конверсии ацетилена и селективности по сравнению с газофазным процессом.

В работе [93] показано, что наиболее активным и стабильным является раствор, содержащий дихлорид ртути и хлорид меди. Концентрация дихлорида ртути не должна превышать 3 моль/л, так как в противном случае снижается стабильность раствора.

При температуре 90°C, соотношении HCl : ацетилен = 1.1 : 1.0, концентрациях HgCl₂ 2–3 моль/л и CuCl 1.2 моль/л конверсия ацетилена за проход составляет 98–100%, селективность достигает 99%. Выход винилхлорида равен 350–420 г/ч в расчете на литр реакционного объема. Основная примесь – ацетальдегид (до 1%). При отборе 0.25% каталитического раствора на извлечение осмола было показано, что он отличается высокой стабильностью.

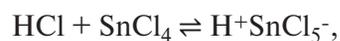
Процесс жидкофазного гидрохлорирования ацетилена не был реализован в промышленной практике.

Существенную роль в понимании закономерностей процессов гидрохлорирования ацетиленовых соединений играет жидкофазное гидрохлорирование винилацетилена с получением хлоропрена. Процесс протекает с выделением тепла (106 кДж/моль) и осуществляется в присутствии катализатора, состоящего из водного солянокислого раствора хлорида меди. В каталитической системе в качестве вспомогательного компонента используют хлориды железа(II) или аммония. Выбор температурного режима (40–50°C) обусловлен растворимостью хлорида меди в каталитическом растворе, выходом хлоропрена, производительностью катализатора и образованием побочных продуктов. Примерный состав катализаторного раствора (мас. %): CuCl – 20, FeCl₂ – 12, HCl – 14, H₂O – 54. Конверсия винилацетилена за проход составляет 16–18%, селективность образования хлоропрена ~90% [16].

Закономерности процессов жидкофазного гидрохлорирования алкенов существенно отличаются от газофазных, а также от процессов гидрохлорирования ацетилена.

Скорости реакций жидкофазного гидрохлорирования, в отличие от газофазных, достаточно велики уже при 20–25°C и сочетаются с высоким равновесным выходом целевого продукта. В жидкой фазе возможно практически полное превращение исходных реагентов.

Реакция присоединения хлороводорода к олефинам и хлороолефинам является электрофильной и существенно ускоряется в присутствии кислот Льюиса (AlCl₃, FeCl₃, SnCl₄, TiCl₄ и др.) за счет образования кислоты более сильной, чем хлорид водорода, в результате связывания аниона Cl⁻ в комплекс с кислотой Льюиса, например:



либо за счет воздействия кислоты Льюиса на первоначально образовавшийся π-комплекс, что ускоряет переход последнего в ион карбония (схема 6).

И в том, и в другом случае скорость реакции будет описываться кинетическим уравнением третьего порядка:

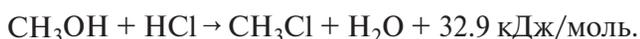
$$r = k[\text{MeCl}][-\text{C}=\text{C}-][\text{HCl}].$$

Большой комплекс исследований процессов жидкофазного гидрохлорирования олефинов

Автор [100] указывает, что катализаторами реакций гидрохлорирования олефинов являются комплексы воды с галогенидом алюминия состава (1 : 2), а не собственно кислоты Льюиса.

Необходимо отметить, что промышленное значение процессов гидрохлорирования в крупнотоннажном хлорорганическом синтезе в последнее время заметно снизилось, главным образом по экономическим соображениям.

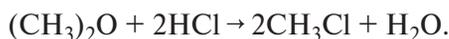
Один из успешно реализованных в промышленности жидкофазных процессов – взаимодействие метанола с хлороводородом с получением метилхлорида:



В качестве побочного продукта реакции образуется диметиловый эфир:



Диметиловый эфир также взаимодействует с хлороводородом:



Избыток хлороводорода по отношению к метанолу подавляет побочную реакцию образования диметилового эфира.

В жидкой фазе процесс ведут при температуре 60–135°C в присутствии водного раствора хлорида цинка (60 мас. %). Реакция протекает практически с полным превращением хлороводорода и селективностью образования метилхлорида 99%.

3.4. Реакции дегидрохлорирования

Метод дегидрохлорирования хлоралканов используется для синтеза хлорорганических продуктов и полупродуктов, содержащих в молекуле двойные связи, например, винилхлорида, дихлорэтиленов, трихлорэтилена и др. Наиболее распространены процессы жидкофазного дегидрохлорирования.

В жидкофазных процессах применяют основания различной силы: металлоорганические соединения и амиды щелочных металлов (например, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$, NaNH_2 и т.п.), алкоголяты щелочных металлов или их гидроксиды и растворы последних в воде и органических растворителях, третичные амины, соли щелочных и щелочноземельных элементов. Сильные основания используют в первую очередь для отщепления хлорида водорода от первичных и вторичных хлоралканов. Для дегидрохлорирования полихлоралканов применяют водные растворы щелочей (гидроксиды кальция, бария, натрия, калия). Это ведет к образованию солей и практически к необратимости процесса дегидрохлорирования.

В зависимости от условий реакции и строения исходных реагентов отщепление HCl может протекать по-разному [10, 13, 101]. Механизмы классифицируют, как правило, в зависимости от очередности разрыва связей $\text{C}-\text{Cl}$ и $\text{C}-\text{H}$. Общая схема превращений выглядит следующим образом (схема 7):

Имеет место конкуренция реакций, протекающих по механизму нуклеофильного замещения и карбанионному механизму. Как правило энергия активации отщепления несколько выше, чем энергия активации реакции замещения. Поэтому с повышением температуры следует ожидать увеличения выхода алкена [10].

Большое значение в конкуренции реакций имеет природа нуклеофильного реагента. Для сильных оснований, таких как едкие щелочи и третичные амины, наиболее характерны реакции отщепления, а для относительно слабых оснований, но сильных нуклеофилов (HS^- , PS^- , NH_3 , Br^- , I^-) преобладающим может стать замещение.

Скорость процесса дегидрохлорирования ряда хлорэтанов водным раствором гидроксида натрия при 10–80°C описывается уравнением второго порядка [102]:

$$r = k [\text{OH}] [\text{S}],$$

где $[\text{S}]$ – концентрация хлорэтанов в жидкой фазе.

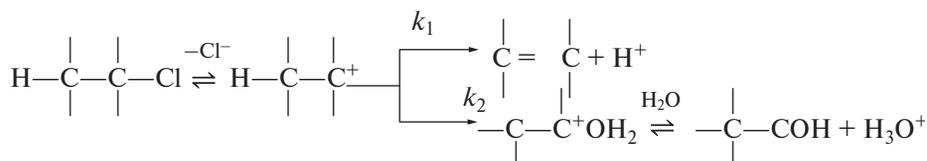
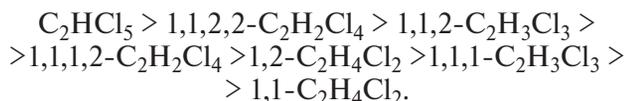


Схема 7. Общая схема превращений в процессах жидкофазного дегидрохлорирования хлоралканов.

В таблице 3 приведены параметры уравнения Аррениуса, которые можно использовать для расчета констант скорости реакций дегидрохлорирования [13].

Ряд активности хлорэтано в отношении иона OH^- меняется следующим образом:



Изменение активности хлорэтано в при возрастании содержания хлора в молекуле объясняется усилением кислотности уходящего водорода и легкостью ухода Cl^- .

Увеличение объема водной фазы относительно органической существенно повышает скорость реакции дегидрохлорирования [103].

Процессы жидкофазного дегидрохлорирования могут быть интенсифицированы с помощью катализаторов межфазного переноса (четвертичные аммониевые и фосфониевые соединения, оксиды третичных аминов, фосфаты и др.). Ускоряющее действие применяемых соединений обусловлено, вероятно, их поверхностно-активными свойствами и способностью к распределению между водной и органической фазами, вследствие чего может увеличиваться концентрация ионов OH^- в органической фазе. Основные принципы проведения процессов с использованием катализаторов межфазного переноса приведены в работах [93, 104, 105]. Применительно к конкретным задачам следует выделить работы [106–108], в которых рассмотрены кинетические и технологические аспекты процессов дегидрохлорирования 1,1,2,2,3-пентахлорпропана, — изомера гексахлорциклогексана и 1,2-дихлорэтана. Показано, в частности [108], что в присутствии 0.3–0.4 мол. % катализатора, приготовленного из алкоксидов триэтилбензиламмония (ТЭБА)Cl и бензилово-

го спирта (1 : 4), процесс дегидрохлорирования 1,2-дихлорэтана проходит при 50–55°C и начальной концентрации NaOH 40–50% со скоростью, соответствующей производительности 350 кг/ч винилхлорида в расчете на 1 м³ реакционного объема. Полученный винилхлорид не требует дополнительной очистки.

Метод жидкофазного дегидрохлорирования хлоруглеводородов хотя и достаточно распространен в промышленности, может, с нашей точки зрения, быть использован лишь в процессах малотоннажной химии из-за большого количества образующихся солевых стоков.

3.5. Реакция гидродехлорирования четыреххлористого углерода

Четыреххлористый углерод (CCl_4), ранее являвшийся многотоннажным продуктом органического синтеза, был запрещен к выпуску Монреальским протоколом 1987 г. В связи с этим встала задача его квалифицированной переработки. Одним из возможных способов утилизации CCl_4 может являться процесс его гидродехлорирования в жидкой фазе.

В работе [109] исследованы закономерности действия водорода на CCl_4 в уксусной кислоте, содержащей в качестве катализатора ацетат Pd. В интервале температур 20–80°C практически единственным продуктом процесса является метан. В присутствии алифатических спиртов содержание метана в продуктах реакции резко снижается — основными продуктами процесса становятся хлороформ и метилхлорид.

Показано, что в отсутствие растворителя Pd(OAc)₂ неактивен — степень превращения водорода не превышает 1%. Взаимодействие же Pd(OAc)₂ с растворенным водородом приводит к восстановлению Pd и образованию палладиевой черни, ответственной за катализ гидродехлорирования.

Таблица 3. Параметры уравнения Аррениуса для расчета констант скорости реакций дегидрохлорирования

Исходный хлорэтан	A , л моль ⁻¹ с ⁻¹	E , кДж/моль
1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	$10^{10.99}$	96.3
1,1,2- $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$	$10^{13.90}$	93.8
1,1,1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$	$10^{15.45}$	108.0
1,1,2,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$	$10^{16.49}$	94.2
C_2HCl_5	$10^{12.50}$	63.6

Скорость реакции невелика в среде парафинов C_7-C_{12} , но заметно возрастает при переходе к более полярным метилэтилкетону, диоксану, спиртам и диметилформамиду. При этом хлорметаны, за исключением метиленхлорида, образуются лишь при использовании алифатических спиртов в качестве растворителя. Соотношение хлороформ : метилхлорид в продуктах реакции оценивается как 3 : 1. Авторами работы [109] предложен механизм процесса, согласно которому первой стадией является медленное взаимодействие водорода с катализатором, а образовавшийся гидрид быстро восстанавливает CCl_4 . Скорость процесса в этом случае подчиняется уравнению 1-го порядка по водороду.

3.6. Реакции оксихлорирования

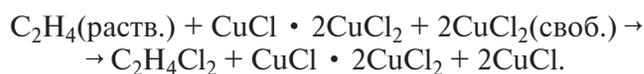
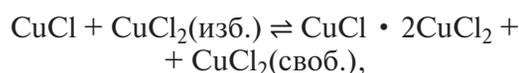
Исследования процессов жидкофазного оксихлорирования олефинов ведут свое начало с 1960-х гг. О.Н. Темкин и С.М. Брайловский в обзорной статье [110] указывают, что данные процессы протекают, по существу, через две макростадии. На первой стадии происходит окисление субстрата, введение галогена и образование целевого продукта, на второй – регенерация исходной формы оксихлорирующего агента, который становится таким образом катализатором процесса. Согласно данным, приведенным авторами [110], первая стадия как правило является необратимой. В качестве оксихлорирующих агентов на этом этапе используют $CuCl_2$, $PdCl_2$, CrO_2Cl_2 и хлориды других металлов. В качестве промотирующих добавок могут применяться $HgCl_2$, $CuCl$. Согласно Л.Г. Бруку [111], при взаимодействии ацетилена и его гомологов с растворами $CuCl_2$ происходит заместительное оксихлорирование до хлорацетиленов. Аддитивное оксихлорирование приводит к образованию смеси изомеров 1,1- и 1,2-дихлорэтиленов. При этом, появление 1,1-изомеров наблюдается только при оксихлорировании ацетилена. Его гомологи при взаимодействии с $CuCl_2$ и другими хлорирующими агентами дают 1,2-дихлоролефины.

Олефины, согласно [110], преимущественно аддитивно оксихлорируются в растворах $CuCl_2$ с образованием 1,2-дихлорзамещенных. Заместительное оксихлорирование характерно в присутствии Pd-содержащих систем. Процессы оксихлорирования могут протекать как в водных растворах, так и в среде растворителя, например, в формамиде, дибутилфталате, нитробензоле. Температура процесса находится

в интервале 50–150°C в зависимости от типа выбранного растворителя. При этом, по аналогии с процессом газофазного низкотемпературного оксихлорирования этилена, молекулярный хлор в ходе жидкофазного процесса не выделяется.

О.Н. Темкин и С.М. Брайловский [110] полагают, что с практической точки зрения жидкофазное оксихлорирование целесообразно осуществлять по двухреакторной схеме с непрерывно циркулирующим между ними потоком контактного раствора (схема реактор–регенератор).

М. Спектор с соавт. [112] изучали оксихлорирование этилена в водных растворах $CuCl$ и $CuCl_2$ в интервале температур 140–160°C. Авторы предполагают, что в процессе образуется смешанный комплекс этилена с моно- и дихлоридом меди:



Полагая, что последняя стадия является лимитирующей, авторы [112] получили кинетическое уравнение вида:

$$r = k [CuCl][CuCl_2] \cdot 2[CuCl]^2.$$

Энергия активации процесса равна 92 кДж/моль. Селективность образования 1,2-дихлорэтана составляет 99.0–99.6%, конверсия этилена – 5–8% при производительности 20–50 гДХэ л_{р-ра}⁻¹ ч⁻¹. Селективность процесса увеличивается при предварительном насыщении раствора хлороводородом. Единственным побочным продуктом является этилхлорид.

Х. Хайнеманн [113] показал, что хлорид меди в исходном растворе существенно снижает индукционный период гетерогенной реакции.

Процессы жидкофазного оксихлорирования не нашли практического применения и в настоящее время представляют лишь академический интерес.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получение хлорорганических продуктов далеко не исчерпывается каталитическими процессами. Широко распространены процессы, протекающие в объеме, процессы, идущие лишь

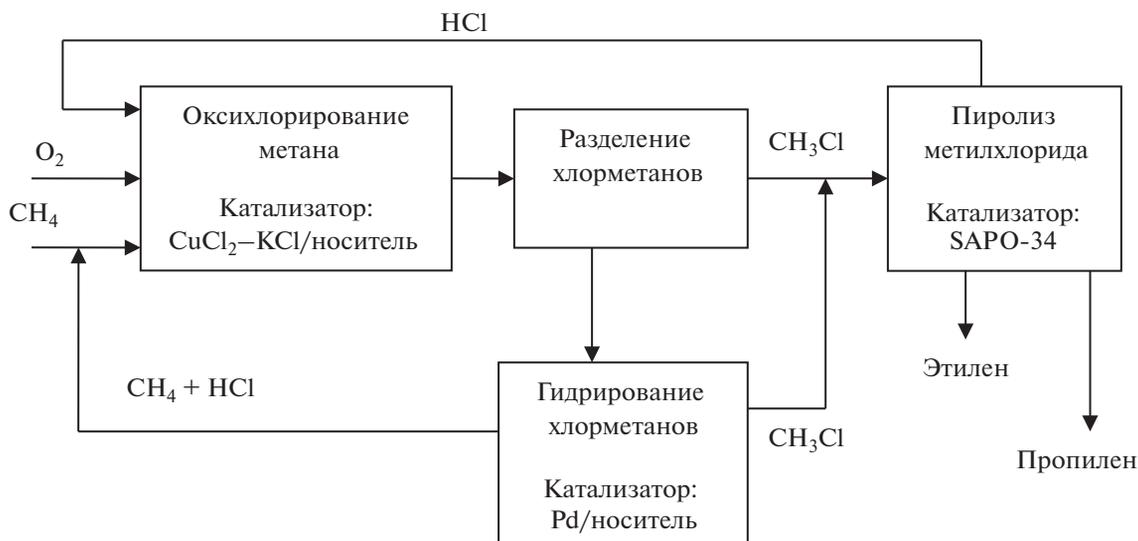


Схема 8. Блок-схема сбалансированного процесса получения низших олефинов из природного газа через хлористый метил.

в присутствии инициаторов, и многие другие. Это указывает на чрезвычайное многообразие реакций и соединений, относящихся к хлорорганическому синтезу и процессов, созданных на основе этих реакций.

В силу специфики поставленной задачи материалы, рассмотренные в настоящей обзоре, в достаточно общем виде охватывают каталитические процессы, присущие хлорорганическому синтезу. В зависимости от типа процесса (оксихлорирование, гидрохлорирование, дегидрохлорирование и др.) в нем востребованы самые разные виды катализаторов.

Достоинством процессов получения хлорорганических соединений является возможность их балансирования путем квалифицированной утилизации хлороводорода, образующегося в реакциях хлорирования и дегидрохлорирования. Наиболее известным является сбалансированный по хлору процесс получения винилхлорида. Важную роль в реализации принципа сбалансированности мог бы сыграть синтез хлорметанов путем сочетания реакций прямого и окислительного хлорирования метана, но он так и не был реализован, в частности, по причине снижения интереса к хлорорганическим продуктам за последние 15–20 лет. Единственным исключением является винилхлорид, объемы производства которого возрастают в мире в среднем на 5% ежегодно.

Развитие газохимии за последнее десятилетие дает основание надеяться на то, что переработка природного и попутного газа даст серьезный им-

пульс к созданию новых производств хлорорганических продуктов или продуктов, получаемых через промежуточное образование хлорорганических соединений. Иллюстрацией этого является новый процесс производства низших олефинов – этилена и пропилена – через промежуточное образование хлористого метила. Информация о нем приведена в ряде публикаций [73, 74, 114–117], блок-схема представлена ниже (схема 8).

Все три основные реакционные стадии являются каталитическими, причем на каждой из них катализаторы принципиально различны. В ходе разработки технологии авторами работ [114–116] подобраны условия, обеспечивающие максимальный выход целевых продуктов – метилхлорида на стадии оксихлорирования метана более 80%, этилена и пропилена на стадии пиролиза метилхлорида – также на уровне 80%. Образующиеся на стадии оксихлорирования метана полихлорзамещенные: метилхлорид, хлороформ, CCl_4 перерабатываются методом селективного гидрирования в метилхлорид и метан, которые возвращаются в процесс [115, 116, 118]. По технико-экономическим показателям процесс сопоставим с МТО-процессом (*methanol-to-olefins*), достаточно широко распространенным в современной промышленной практике.

Подобные разработки дают основание полагать, что исследовательский, инженерный и технологический опыт, накопленный в ходе создания и эксплуатации хлорорганических производств, может и в дальнейшем оказаться востребованным.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета ООО “Научно-исследовательский инженерный центр “Синтез”. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Deimann J., Van Troostwijk P., Bondt. Louwrenburgh // Crell's Chem. Ann. 1795. V. 22. P. 195, 310, 430.*
2. *Regnault V. // Ann. Chem. Phys. 1835. V. 58. P. 307.*
3. *Rease R.N., Walz G.F. // J. Am. Chem. Soc. 1931. V. 51. № 1. P. 382; № 10. P. 3728.*
4. *Johnson P.R., Parsons J.L., Robert J.B. // Ind. Eng. Chem. 1959. V. 51. № 4. P. 499.*
5. *Мамедалиев Ю.Г., Гусейнов М.М., Мехтиева Ф.А. // ДАН СССР. 1958. Т. 122. № 5. С. 817.*
6. *Кернерман В.А., Горин В.Н. // Химическая промышленность. 1970. № 6. С. 403.*
7. *Аглулин А.Г. // Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производства хлорорганических продуктов. Тез. докл. III Всесоюз. конф. Баку. 1981. С. 31; Тез. докл. IV Всесоюз. конф. Баку. 1985. С. 61.*
8. *Кренцель Б.А. // Хлорирование парафиновых углеводородов. Москва: Наука, 1964.*
9. *Шаталов Б.И. // Химическая технология. 1980. № 6. С. 13; 1981. № 1. С. 3; 1982. № 1. С. 6; № 5. С. 9.*
10. *Методы элементоорганической химии. Хлоралифатические соединения. Под общ. ред. А.Н. Несмеянова и К.А. Кочешкова. Москва: Наука, 1973.*
11. *Горячев В.В., Трегер Ю.А., Флид Р.М. и др. // Нефтехимия. 1976. Т. 16. № 6. С. 887.*
12. *Флид М.Р., Трегер Ю.А. // Винилхлорид. Химия и технология. В 2-х томах. Москва: Калвис, 2008.*
13. *Трегер Ю.А., Карташов Л.М., Кристаль Н.Ф. Основные хлорорганические растворители. Москва: Химия, 1984. С. 83.*
14. *Трегер Ю.А. // Научные труды НИИ “Синтез”. Москва: НИИ “Синтез”, 1996. С. 156.*
15. *Klatte F. Patent DE № 278249, 1912.*
16. *Темкин О.Н., Шестаков Г.К., Трегер Ю.А. Ацетилен. Химия. Механизмы реакций. Технология: Химия, 1991. С. 301.*
17. *Гельбштейн А.И., Силинг М.И., Сергеева Г.А. и др. // Кинетика и катализ. 1963. Т. 4. С. 149, 303.*
18. *Гринберг С.Б., Курляндская И.И., Флид Р.М. и др. // Химическая промышленность. 1974. № 6. С. 10; ЖФХ. 1974. Т. 48. № 12. С. 3020.*
19. *Гельбштейн А.И., Слинко М.Г., Щеглова Г.Г. // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. С. 709.*
20. *Shankar H.S., Agnew J.B. // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop, 1980. V. 19. P. 232; 1985. V. 24. P.152; 1986. V. 25. P. 19.*
21. *Трегер Ю.А., Гужновская Т.Д. Интенсификация хлорорганических производств. Высокоэффективные каталитические системы. Москва: Химия, 1989. С. 39.*
22. *Трегер Ю.А., Розанов В.Н. // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 1. С. 138.*
23. *Светланов Е.Б., Кернерман В.А., Генин Л.Ш., Харитонов В.И. // Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производства хлорорганических продуктов: Тез. докл. III Всесоюз. конф. Баку, 1981. С. 77.*
24. *Rinker R.G., Corcoren W.H. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 926.*
25. *Rinker R.G., Corcoren W.H. // Ind. Eng. Chem. Fundamentals. 1967. V. 59. P. 338*
26. *Гельбштейн А.И. // Всесоюзная школа по катализаторам: Лекции. Новосибирск, 1981. № 3. С. 33.*
27. *Arnold C.W., Kobe K. // Chem. Eng. Progr. 1952. V. 48. № 6. P. 293.*
28. *Трегер Ю.А., Розанов В.Н., Флид М.Р., Карташов Л.М. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 4. С. 577.*
29. *Ruthven D., Kenney C. // Chem. Eng. Sci. 1967. V. 22. № 12. P. 1561.*
30. *Курляндская И.И., Бакиш Ю.М., Кудрявцева Т.Ф., Гельбштейн А.И. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 3. С. 598.*
31. *Аглулин А.Г. Кинетические закономерности и некоторые вопросы механизма реакции окислительного хлорирования метана на трегерных медьсодержащих солевых катализаторах: Дис. ... к. х. н. Москва: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1979.*
32. *Аглулин А.Г., Бакиш Ю.М., Гельбштейн А.И. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 3. С. 670; Бакиш Ю.М., Аглулин А.Г., Дмитриева М.П., Гельбштейн А.И. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 6. С. 1972.*
33. *Аглулин А.Г. // Кинетика и катализ. 2014. 55. № 5. С. 599.*
34. *Аглулин А.Г. // Кинетика и катализ. 2014. 55. № 5. С. 610.*
35. *Розанов В.Н., Гвозд Е.В., Трегер Ю.А., Бабич Н.Ф. // Химическая промышленность. 1983. Т. 10. С. 584.*
36. *Флид М.Р. // Катализ в промышленности. 2024. № 1. С. 5.*
37. *Гельперин Е.И., Аветисов А.К., Гельбштейн А.И. / В сб. Хлористый водород в хлорорганическом синтезе. Москва: НИИТЭХим, 1987. С. 39.*

38. *Flid M.R., Kurlyandskaya I.I., Treger Yu.A., Guzhnovskaya T.D.* // Studies in Surface Science and Catalysis. 3rd World Congress on Oxidation Catalysis. San Diego, USA, 1997. V. 110. P. 305.
39. *Гельперин Е.И., Бакиш Ю.М., Аветисов А.К., Гельбштейн А.И.* // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 4. С. 843.
40. *Гельперин Е.И., Бакиш Ю.М., Аветисов А.К., Гельбштейн А.И.* // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 3. С. 633.
41. *Аветисов А.К., Гельперин Е.И., Гельбштейн А.И.* // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. С. 850.
42. *Трегер Ю.А., Гужновская Т.Д.* // Химическая промышленность. 1985. № 1. С. 12; *Гужновская Т.Д., Трегер Ю.А., Феофанова Н.М., Сонин Э.В.* // Химическая промышленность. 1986. № 1. С. 8.
43. *Гужновская Т.Д., Трегер Ю.А., Сонин Э.В., Феофанова Н.М.* / В сб. Хлористый водород в хлороорганическом синтезе. Москва: НИИТЭХим, 1987. С. 58
44. *Карташов Л.М., Кофтык В.А., Прохорова И.Н., Трегер Ю.А.* // Журнал прикладной химии. 1982. Т. 55. № 11. С. 2493.
45. *Параскевов В.Г., Пименов И.Ф., Трегер Ю.А.* // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 2. С. 528; 1983. Т. 24. № 4. С. 1007.
46. *Карташов Л.М., Трегер Ю.А., Прохорова И.Н.* // Химическая промышленность. 1982. № 7. С. 396.
47. *Carrubba R.V., Spenser J.L.* // Ind. Eng. Chem. Proc. Design Devel. 1970. V. 9. № 9. P. 414.
48. *Жерносек В.М., Васильева И.Б., Аветисов А.К., Гельбштейн А.И.* // Кинетика и катализ. 1971. Т. 12. № 2. С. 407; 1973. Т. 14. № 3. С. 795.
49. *Сорокин Ю.М., Бакиш Ю.М., Гельбштейн А.И.* // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 4. С. 1023.
50. *Дмитриева М.П., Бакиш Ю.М., Гельбштейн А.И.* // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 6. С. 1359.
51. *Miauchi K., Sato G., Higuchi K.* // J. Chem. Soc. Jap. Ind. Chem. Sec. 1968. V. 71. № 5. P. 695.
52. *Wachi S., Asai J.* // Ind. Chem. Res. 1994. V. 33. P. 259.
53. *Гельперин Е.И., Бакиш Ю.М., Зыскин А.Г. и др.* // Химическая промышленность. 1996. № 6. С. 356.
54. *Zhang R., Zhong B., Lian Ju.* // Chin. J. Appl. Chem. 1986. Vol. 3. № 5. P. 22.
55. *Флид М.Р., Курляндская И.И., Соломоник И.Г., Баботина М.В.* // Химическая промышленность. 1996. № 6. С. 364.
56. *Flid M.R., Kurlyandskaya I.I., Dmitriev Yu.K., Babotina M.V.* // Principles and Methods for Accelerated Catalyst Design and Testing. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2002. P. 389.
57. *Наворски Дж., Велес Э.* Оксихлорирование этилена / В сб. Катализ в промышленности. Под ред. Б. Лича. Москва: Мир, 1986. С. 253.
58. *Соломоник И.Г.* Формирование и поверхностные свойства медьсодержащих солевых катализаторов окислительного хлорирования углеводородов: Дис. ... к. х. н. Москва: РУДН, 1992.
59. *Flid M.R.* // Catal. Indust. 2015. V. 7. № 2. P. 119.
60. *Flid M.R.* // Catal. Indust. 2016. V. 8. № 1. P. 23.
61. *Ma H., Wang Y., Qi Y., Rout K.R., Chen D.* // ACS Catal. 2020. V. 10. P. 9299.
62. *Флид М.Р.* // Катализ в промышленности. 2009. № 5. С. 7.
63. *Канаев Г.И., Потапов А.М., Рафииков С.Р.* // Нефтехимия. 1972. Т. 12. № 2. С. 274.
64. *Fujimoto K., Takashima H., Kunugi T.* // J. Catal. 1976. V. 43. № 1–3. P. 234.
65. *Флид М.Р.* // Катализ в промышленности. № 2. С. 15.
66. *Minet R.C., Kim J.* // Chem. Eng. Econ. Rev. 1983. V. 15. № 10. P. 35.
67. *Blanco I.* // Известия Отделения химических наук Болгарской АН. 1973. Т. 6. № 2. С. 321.
68. *Трушечкина М.А., Зверева М.В., Флид М.Р.* // Катализ в промышленности. 2008. № 4. С. 5.
69. *Flid M.R., Trushechkina M.A., Treger Y.A.* // J. Thermodyn. Catal. 2017. V. 8. P. 189.
70. *Гохберг П.Я., Тужиков О.И., Зайдман О.А.* // Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производства хлороорганических продуктов. Тез. докл. IV Всесоюзн. конф. Баку, 1985. Ч. 1. С. 193.
71. *Ола Дж., Генперт А., Пракаш С.* // Метанол и энергетика будущего. Москва: Бином, 2009.
72. *Wei Y., Zhang D., Liu Z., Su B-L.* // J. Catal. 2006. V. 238. P. 46.
73. *Трегер Ю.А., Розанов В.Н., Луньков С.А., Мурашова О.П., Дасаева Г.С.* // Катализ в промышленности. 2009. № 2. С. 14.
74. *Трегер Ю.А., Розанов В.Н., Флид М.Р.* Каталитический способ переработки метана. Патент РФ № 2394805, 2008.
75. *Аверьянов В.А., Трегер Ю.А., Занавескин Л.Н.* // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 7. С. 667.
76. *Лунин В.В., Локтева Е.С.* // Известия АН, серия химическая. 1996. № 7. С. 1609.
77. *Jounstone R.A.W., Wilby A.H.* // Chem. Rev. 1985. V. 85. P. 129.
78. *Трегер Ю.А., Карташов Л.М.* // Российский химический журнал. 1998. Т. 43. № 6. С. 58.
79. *Карташов Л.М., Трегер Ю.А., Флид М.Р., Коблов А.А., Калюжная Т.Л.* // Химическая промышленность сегодня. 2009. № 2. С. 34.
80. *Дасаева Г.С., Флид М.Р., Карташов Л.М.* // Химическая промышленность. 2000. № 3. С. 49; № 4. С. 43.

81. *Карташов Л.М., Трегер Ю.А., Флид М.Р., Коблов А.А., Калужная Т.Л.* // Катализ в промышленности. 2009. № 3. С. 23.
82. *Дасаева Г.С., Флид М.Р., Карташов Л.М., Трегер Ю.А.* // Катализ в промышленности. 2002. № 5. С. 24.
83. *Ordonez S., Diez F.V., Sastre H.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. V. 41. № 3. P. 505.
84. *Flid M.R., Kartashov L.M., Treger Y.A.* // Catalysts. 2020. V. 10. P. 216.
85. *Занавескин Л.Н., Конорев О.А., Аверьянов В.А.* // Химическая промышленность. 2002. № 2. С. 3.
86. *Занавескин Л.Н., Аверьянов В.А., Трегер Ю.А.* // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 7. С. 667.
87. *Занавескин Л.Н., Аверьянов В.А.* // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 8. С. 788.
88. *Taylor S.H., Heneghan C.S. et al.* // Catal. Today. 2000. № 59. P. 249.
89. *Corella J., Toledo J.M. et al.* // Appl. Catal. B: Environ. 2000. № 27. P. 243.
90. *Сергучев Ю.А.* // ЖОрХ. 1975. Т. 11. № 7. С. 1353.
91. *Бодриков И.В.* // Успехи химии. 1966. Т. 35. № 5. С. 851.
92. *Corpen G.* // Int. J. Chem. Kinet. 1974. V. 6. P. 437.
93. *Вебер В., Гонель Г.* Межфазный катализ в органическом синтезе. Москва: Мир, 1987.
94. *Величко-Шкурченко С.М.* Исследование кинетики реакций жидкофазного гидрохлорирования низших олефинов. Дис. ... к. х. н. Москва: ГОСНИИХЛОРПРОЕКТ, 1975.
95. *Мокроусова И.Я., Флид Р.М., Трегер Ю.А., Шентухин А.И., Зеленкова Э.М., Флид М.Р.* // Кинетика и катализ. 1975. Т. 16. С. 78.
96. *Флид М.Р.* Исследование процессов жидкофазного гидрохлорирования винилхлорида и винилденхлорида. Дис. ... к. х. н. Москва: МИТХТ, 1978.
97. *Трегер Ю.А.* // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1985. Т. 30. № 3. С. 242.
98. *Трегер Ю.А.* Научные основы промышленного хлороорганического синтеза / В сб. Научные труды НИИ "Синтез". Москва: НИИ "Синтез", 1996. С. 156.
99. *Сергеев Г.Б., Смирнов В.В., Ростовщикова Т.Н.* // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 3. С. 455.
100. *Мальков А.А.* Роль воды в реакции жидкофазного каталитического гидрохлорирования олефинов. Дис. ... к. х. н. Москва: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1989.
101. *Трегер Ю.А., Розанов В.Н., Тимошенко А.В.* // Газохимия. 2010. № 2. С. 44.
102. *Walraevens R.* // Int. J. Chem. Kinet. 1974. V. 6. P. 777.
103. *Roh Z.* // Chem. Prumysl. 1977. V. 27. № 1. P. 10.
104. *Демлов Э., Демлов З.* Межфазный катализ. Москва: Мир, 1987.
105. *Юфим С.С.* Механизм межфазного катализа. Москва: Наука, 1984.
106. *Сировский Ф.С., Величко С.М., Панова М.В., Трегер Ю.А., Чимишкян А.Л.* // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 4. С. 847.
107. *Трегер Ю.А., Лебедев В.В., Семенов С.Г., Кузнецов Л.П., Сировский Ф.С.* // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 2. С. 352.
108. *Толстиков Г.А., Шаванов С.С.* // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 5. С. 688.
109. *Дасаева Г.С., Величко С.М., Трегер Ю.А., Моисеев И.И.* // Кинетика и катализ, 1990. Т. 31. № 4. С. 858.
110. *Брайловский С.М., Темкин О.Н.* // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. Т. 30. № 3. С. 331 (91).
111. *Брук Л.Г., Темкин О.Н.* // ЖОрХ. 1974. № 10. С. 2262.
112. *Spector M.L., Heinemann H., Miller K.D.* // Ind. Eng. Chem. Proc. Design Devel. 1967. V. 6. № 3. P. 327.
113. *Heinemann H.* // Chem. Tech. 1971. V. 287. May.
114. *Трегер Ю.А., Розанов В.Н., Соколова С.В., Мурашова О.П.* // Катализ в промышленности. 2012. № 3. С. 15.
115. *Розанов В.Н., Трегер Ю.А., Мурашова О.П., Силина И.С., Аверина Е.А.* // Нефтегазохимия. 2015. № 2. С. 29.
116. *Розанов В.Н., Трегер Ю.А., Дасаева Г.С., Соколова С.В.* // Нефтегазохимия. 2015. № 3. С. 69.
117. *Карташов Л.М., Розанов В.Н., Трегер Ю.А.* // Катализ в промышленности. 2010. № 3. С. 35.
118. *Трегер Ю.А., Розанов В.Н., Тимошенко А.В.* // Газохимия. 2010. № 2. С. 44.

Catalytic Processes in Organochlorine Synthesis

M. R. Flid^{1, 2, *}

¹*Scientific Research Engineering Center "Syntez" LLC, municipal city district Ochakovo-Matveevskoye, Ozernaya str., 42, room 510A, Moscow, 119361 Russia*

²*MIREA – Russian University of Technology, ave. Vernadsky, 86, Moscow, 119571 Russia*

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

The review article discusses the fundamental and applied aspects of catalytic processes of organochlorine synthesis. The synthesis of organochlorine compounds is based on the transfer of chlorine through the implementation of homogeneous and heterogeneous catalytic processes of chlorination, hydro- and oxychlorination, dehydrochlorination, which can be implemented in both liquid and gas phases. The main kinetic and technological patterns of the processes are given. Special attention is paid to the consideration of the processes, the research of which was actively engaged by O.N. Temkin: liquid- and gas-phase hydrochlorination of acetylene, as well as liquid-phase oxychlorination of olefins.

Keywords: organochlorine synthesis, chlorination, oxychlorination, hydrochlorination, kinetics, catalysts, applied homogeneous and heterogeneous catalyst

УДК 544.478.02

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК МАРГАНЦА ИЛИ МЕДИ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ В РЕАКЦИИ ПРЕДПОЧТИТЕЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО В ИЗБЫТКЕ ВОДОРОДА (PROX-CO)

© 2024 г. И. Ю. Каплин^а, *, Е. Д. Болтков^а, Л. А. Ефименко^а, Е. С. Локтева^а,
О. Я. Исайкина^а, К. И. Маслаков^а, А. О. Камаев^а, Е. В. Голубина^а

^аФГБОУ ВО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,
Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

*e-mail: kaplinigormsu@gmail.com

Поступила в редакцию 18.08.2024 г.

После доработки 20.09.2024 г.

Принята к публикации 23.09.2024 г.

Работа посвящена выявлению влияния добавок оксидов меди или марганца на каталитические свойства системы $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ (CeSi), содержащей диоксид кремния в качестве текстурного промотора, в предпочтительном окислении монооксида углерода в избытке водорода (PROX-CO). Катализатор CeSi приготовлен осаждением из солей в присутствии темплата бромид цетилтриметиламмония, образцы 5 мас. % MnO_x/CeSi и 5 мас. % CuO_x/CeSi получены осаждением модификаторов из солей в присутствии карбоната калия на готовый носитель. Эффективность в катализе повышается в ряду $\text{CeSi} < \text{Mn}/\text{CeSi} < \text{Cu}/\text{CeSi}$. При 200°C средние по времени значения конверсии СО составляют 5, 19 и 78%, селективность образования CO_2 – 100, 65 и 59% соответственно. Катализаторы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, спектроскопии комбинационного рассеяния, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и температурно-программированного восстановления водородом. Высокая активность в PROX-CO связана с формированием высокодисперсных и легко восстанавливаемых частиц CuO_x , равномерно распределенных по CeSi, находящихся в тесном контакте с CeO_2 и содержащих адсорбционные центры Cu^+ . Для менее активной системы Mn/CeSi характерно неравномерное распределение MnO_x на поверхности, низкое число контактов $\text{MnO}_x\text{--CeO}_2$ и малая способность MnO_x к восстановлению в низкотемпературном интервале (50–100°C).

Ключевые слова: PROX-CO, оксидные катализаторы, оксиды меди, оксиды марганца, оксид церия, диоксид кремния

DOI: 10.31857/S0453881124030038, EDN: RVWXBG

1. ВВЕДЕНИЕ

Перед мировым сообществом остро стоит проблема глобального изменения климата и общего ухудшения экологической ситуации. Сокращение объемов углеродсодержащих выбросов и уменьшение так называемого “углеродного следа” требует поиска экологически более безопасных энергоносителей и разработки эффективных и экономически выгодных технологий их получения. Перспективным энергоносителем,

применение которого может в разы сократить опасные выбросы, является водород [1, 2]. Самые распространенные способы его производства – паровая конверсия метана или угля и электролиз воды. Паровая конверсия природного газа – наиболее экономически выгодный процесс, с помощью которого производится 80% всего водорода [3]. Однако полученный таким способом водород практически неизбежно содержит небольшие количества монооксида углерода. Присутствие СО приводит к отравлению поверхности платиновых анодов, используемых в топливных элементах с протонообменной мембраной [4]. По этой причине необходима эффективная технология очистки H_2 от малых примесей СО. Удалить следовые количества монооксида углерода можно путем его катали-

Сокращения и обозначения: рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, спектроскопии комбинационного рассеяния, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и температурно-программированного восстановления водородом.

тического окисления; при этом следует по возможности избегать окисления водорода, поэтому такой процесс называют предпочтительным, или селективным окислением СО в присутствии водорода (preferential CO oxidation, PROX-CO). Он считается наиболее простым и эффективным способом удаления СО, позволяющим достигать концентраций не выше 10 ppm, что удовлетворяет требованиям к применению водорода в топливных элементах [4–7].

Одна из широко используемых групп катализаторов PROX-CO – системы на основе благородных металлов (Au, Pt, Pt/Fe, Pt/Ru, Pd), нанесенных на различные оксидные носители [4, 8, 9]. Но они имеют серьезные недостатки: высокую стоимость, подверженность отравлению поверхности за счет сильной адсорбции СО, а также низкую термическую стабильность [4]. Перспективными также считаются катализаторы на основе оксидов редкоземельных элементов с высокой подвижностью кислорода в решетке, которые, как правило, обладают заметно большей термической и химической устойчивостью, чем их аналоги, содержащие частицы благородных металлов. Важным компонентом катализаторов этой группы является диоксид церия CeO_2 [5, 6]. В зависимости от реакционных условий CeO_2 может относительно легко отдавать кислород из кристаллической структуры с образованием на поверхности анионных вакансий [10, 11]. Улучшение эффективности таких систем ведется по двум направлениям. Первое связано с изучением влияния добавления небольшого количества благородных металлов и других неоксидных промоторов (например, солей щелочных и щелочноземельных металлов) к CeO_2 или его смешанным оксидам [7, 8]. Второе – с разработкой чисто оксидных систем, в состав которых наряду с диоксидом церия и его производными входят оксиды *d*-металлов с переменной валентностью, предпочтительно CuO и MnO_x [5, 7, 12–14]. Здесь ключевую роль играет дисперсность активного компонента и его стабильность в процессе протекания каталитической реакции. В качестве перспективной структурирующей и текстурообразующей добавки можно рассматривать диоксид кремния [6, 15, 16].

Каталитические свойства получаемых композиций зависят от способа приготовления оксида кремния, метода его введения в каталитические системы и соотношения $\text{Ce} : \text{Si}$. Ранее мы показали [6], что добавление в состав катализатора диоксида кремния, формируемого в процессе гидро-

лиза тетраэтоксисилана на стадии темплатного синтеза диоксида церия, с последующим нанесением меди на полученный носитель способствует высокой дисперсности диоксида церия и оксидов меди, а также приводит к росту количества межфазных контактов $\text{CuO}_x\text{--CeO}_2$, играющих ключевую роль в каталитических свойствах в PROX-CO. Катализаторы с соотношением $\text{Ce} : \text{Si} = 4$ проявили лучшие каталитические свойства в окислении СО по сравнению с системами с эквимольным соотношением этих элементов.

Цель настоящего исследования состояла в сравнении эффективности модификации оксидами марганца и меди каталитической системы для реакции PROX-CO состава $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$, содержащей диоксид кремния в качестве текстурного промотора. Методика синтеза приготовленных в представленной работе катализаторов Cu/CeSi и Mn/CeSi отличалась от описанной в [6] более медленным введением раствора нитрата меди (или марганца), добавлением стадии длительного перемешивания суспензии после введения осадителя, а также уменьшением продолжительности прокаливания. Задача модификации методики синтеза катализаторов заключалась в улучшении их текстурных, структурных и каталитических свойств.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления немодифицированной двойной системы $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ (далее обозначена как CeSi , мольное соотношение $\text{Ce} : \text{Si} = 4 : 1$) к раствору темплата, бромида цетилтриметиламмония (СТАВ, 99%, “BioChemica”, Германия), в дистиллированной воде прибавляли по каплям определенное количество раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч., “РЕАХИМ”, Россия) в воде, непрерывно перемешивали при комнатной температуре 2 ч, а затем выдерживали при 95°C в течение 48 ч. Образовавшийся продукт суспендировали в воде и медленно прикапывали раствор, полученный добавлением рассчитанного объема тетраэтоксисилана (ТЭОС, ч. д. а., “Sigma-Aldrich”, Германия) к 1 М раствору гидроксида тетраметиламмония (ТМАОН, 25%-ный водный раствор, “Acros Organics”, США), перемешивали в течение 1.5 ч, затем состаривали при 90°C в течение 48 ч. Далее приготовленный материал сушили в муфельной печи в течение 3 ч при 200°C. Прокаливание проводили в атмосфере азота при 500°C в течение 4 ч (нагрев от 28 до 500°C – 4 ч), а после еще 4 ч на воздухе. Немодифицированная система описана ранее в нашей работе [6].

Тройные системы синтезировали осаждением модификатора на заранее приготовленный носитель CeSi. Водные растворы с рассчитанным количеством $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98.5%, “Merck”, Германия) или $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99%, “Merck”, Германия) добавляли по каплям к суспензии CeSi в 50 мл воды, поддерживая pH около 9–10 при помощи 0.5 М раствора K_2CO_3 . Контроль pH осуществляли с использованием pH-метра pH 211 (“HANNA Inst.”, Германия). Смесь перемешивали в течение 2 ч, образовавшиеся осадки дополнительно выдерживали при комнатной температуре в течение 1 ч, отфильтровывали на бумажном фильтре, а затем 5 раз промывали водой порциями по 20 мл. Порошки сушили на воздухе при 75°C в сушильном шкафу в течение ночи, а затем прокаливали на воздухе при 450°C в течение 3 ч в муфельной печи. Образцы далее будут обозначены Cu/CeSi и Mn/CeSi. Расчетное содержание металлов составляло 5 мас. %.

Количество меди и марганца в катализаторах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе Scientific iCE 3000 (“Thermo Fisher”, США) с использованием программного обеспечения SOLAAR. Навески катализаторов (около 10 мг) при кипячении растворяли в 5 мл царской водки. В случае Mn/CeSi дополнительно добавляли 0.6 мл 30%-ного раствора H_2O_2 для ускорения растворения. Рабочие растворы готовили в мерных колбах, объем которых подбирали так, чтобы концентрации соответствовали области линейной зависимости абсорбции от концентрации.

Изотермы адсорбции–десорбции N_2 регистрировали на приборе Autosorb 1 (“Quantachrome”, США). Перед проведением измерений образцы дегазировали в ячейке прибора в течение 3 ч при 200°C. Определение значений площади удельной поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$) проводили по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Для корректного учета вклада микро- и мезопор объем и средний размер пор рассчитывали методом функционала плотности по изотерме адсорбции азота. Обработку данных и расчеты выполняли с помощью пакета программ, входящих в комплектацию прибора.

Электронные микрофотографии катализаторов получали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-6000 Neoscope (“JEOL”, Япония), оснащенный приставкой для локального энергодисперсионного анализа (ЭДА).

Исследование методом спектроскопии комбинационного рассеивания (КР-спектроскопия) проводили на приборе LabRAM HR 800 UV (“Horiba JobinYvon”, Япония) с использованием аргонового лазера с длиной волны 514 нм. Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) регистрировали с помощью спектрометра Axis Ultra DLD (“Kratos Analytical”, Великобритания).

Дифрактограммы образцов регистрировали на порошковом дифрактометре Ultima IV (“Rigaku”, Япония), CuK_α -излучение, 1.5418 Å. Диапазон углов съемки 2θ составлял от 10° до 90° с шагом 0.02°. Анализ фазового состава проводили путем сравнения с данными библиотеки JCPDS PDF2 (база данных ICDD). Средний размер кристаллитов d (нм) оценивали по формуле Селякова–Шеррера:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (1)$$

где K – постоянная Шеррера (в приближении кристаллитов сферической формы примерно составляет 0.90), λ – длина волны рентгеновского излучения (нм), β – ширина рефлекса на полувысоте (рад), θ – угол дифракции (рад).

Температурно-программированное восстановление водородом (ТПВ- H_2) осуществляли на анализаторе хемосорбции УСГА-101 (“УНИСИТ”, Россия). Навеску катализатора (около 50 мг) загружали в кварцевый реактор, выдерживали при 150°C в течение 30 мин в потоке аргона (Марка “А”, ООО “ПГС-сервис”, Россия), после чего охлаждали до 30°C и вместо аргона начинали подавать смесь 5% H_2/Ar (техническая газовая смесь, “ПГС-сервис”, Россия) со скоростью 30 мл/мин. Исследование проводили в условиях линейного нагрева от 30 до 850°C со скоростью 10°C/мин. Изменение состава газовой смеси на выходе из реактора фиксировали с помощью детектора по теплопроводности. Количественный анализ поглощенного водорода выполняли на основании калибровочного коэффициента, заранее определенного по восстановлению NiO.

Термический анализ проводили на синхронном термическом анализаторе STA 449C Jupiter (“Netzsch”, Германия). Навеску образца нагревали от 40 до 900°C со скоростью 10°C/мин в газовом потоке, полученном смешиванием воздуха (80 мл/мин) и аргона (40 мл/мин). В ходе анализа регистрировали изменение массы и тепловые эффекты.

Каталитическую активность полученных образцов исследовали в реакции PROX-CO на проточной каталитической установке с неподвижным слоем катализатора УЛКат-1 (“УНИСИТ”, Россия). Навеску катализатора (150 мг, фракция 250–500 мкм) помещали в проточный стальной реактор (длина – 32 см, внутренний диаметр – 12 мм, внешний диаметр – 16 мм), после чего реактор с образцом устанавливали в трубчатую трехзонную печь, оснащенную термопарой. Испытания проводили в изотермическом режиме при температурах от 50 до 450°C с шагом 50°C, общее давление составляло 1 атм. Нагрев катализатора до каждой температуры производили со скоростью 10°C/мин в потоке N₂ ($F = 20$ мл/мин). Затем начинали каталитический эксперимент, подавая в реактор газовую смесь состава, об. %: 4.2 CO, 80 H₂, 3.2 O₂, 12.6 N₂. Общая скорость потока – 95 мл/мин. Каталитические испытания при различных значениях скорости потока реакционной смеси такого же состава осуществляли при температуре, соответствующей максимальному значению селективности образования CO₂ при высокой конверсии кислорода.

Газовую смесь на выходе из реактора анализировали на газовом хроматографе Кристалл-5000.2 (“Хроматэк”, Россия), оснащенном капиллярной колонкой Carboxen-1010 PLOT (“Supelco”, США, длина – 30 м, внутренний диаметр – 0.32 мм) и детектором по теплопроводности. Пробу реакционной смеси подавали в колонку с помощью шестиходового крана (объем петли – 10 мкл).

Величины конверсии реагентов и селективности по CO₂ рассчитывали на основании площадей хроматографических пиков (A), как показано ниже.

Конверсия CO:

$$X(\text{CO}) = \frac{\left[A(\text{CO})_{\text{in}} - A(\text{CO})_{\text{out}} \times \frac{A(\text{N}_2)_{\text{in}}}{A(\text{N}_2)_{\text{out}}} \right] \times 100\%}{A(\text{CO})_{\text{in}}} \quad (2)$$

Конверсия O₂:

$$X(\text{O}_2) = \frac{\left[A(\text{O}_2)_{\text{in}} - A(\text{O}_2)_{\text{out}} \times \frac{A(\text{N}_2)_{\text{in}}}{A(\text{N}_2)_{\text{out}}} \right] \times 100\%}{A(\text{O}_2)_{\text{in}}} \quad (3)$$

Селективность образования CO₂ (оцененная по убыли CO):

$$S_1(\text{CO}_2) = \frac{0.5f(\text{CO})}{f(\text{O}_2)} \times \frac{\left[A(\text{CO})_{\text{in}} - A(\text{CO})_{\text{out}} \times \frac{A(\text{N}_2)_{\text{in}}}{A(\text{N}_2)_{\text{out}}} \right] \times 100}{A(\text{O}_2)_{\text{in}} - A(\text{O}_2)_{\text{out}} \times \frac{A(\text{N}_2)_{\text{in}}}{A(\text{N}_2)_{\text{out}}}} \quad (4)$$

Селективность образования CO₂ (оцененная по образованию CO₂):

$$S_2(\text{CO}_2) = \frac{0.5f(\text{CO}_2)}{f(\text{O}_2)} \times \frac{\left[A(\text{CO}_2)_{\text{out}} \times \frac{A(\text{N}_2)_{\text{in}}}{A(\text{N}_2)_{\text{out}}} \right] \times 100}{A(\text{O}_2)_{\text{in}} - A(\text{O}_2)_{\text{out}} \times \frac{A(\text{N}_2)_{\text{in}}}{A(\text{N}_2)_{\text{out}}}} \quad (5)$$

Нижние индексы “in” и “out” обозначают “перед входом в реактор” (значения получены при пропускании реакционной смеси в отсутствие катализатора в реакторе) и “после реактора” (результаты измерения в ходе каталитического эксперимента) соответственно; $f(\text{O}_2)$, $f(\text{CO})$ и $f(\text{CO}_2)$ – калибровочные факторы для кислорода, монооксида и диоксида углерода. Калибровочные факторы рассчитывали на основании хроматографического анализа двух калибровочных смесей (“ПГС-Сервис” (Москва)). Смесь 1, об. %: 30.20 CH₄, 4.81 H₂, 4.87 CO, 60.12 N₂; смесь 2, об. %: 14.90 O₂, 29.18 CO₂, 55.92 N₂.

Время контакта τ (г с л⁻¹) вычисляли по формуле:

$$\tau = \frac{W_{\text{cat}}}{F_0} \quad (6)$$

где W_{cat} – навеска катализатора (г), F_0 – общая объемная скорость потока (л/мин).

3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Тестирование катализаторов в реакции PROX-CO

В ходе тестирования свойств приготовленных систем в реакции PROX-CO на базе экспериментальных данных построены графики

зависимостей конверсии монооксида углерода и кислорода, селективности по диоксиду углерода от температуры реакции и времени в потоке (рис. 1а–1е).

Немодифицированная система CeSi обеспечивает максимальную конверсию монооксида углерода $X(\text{CO})_{\text{max}} = 27\%$ при 350°C , причем 100%-ная конверсия кислорода при этой температуре не достигается ($X(\text{O}_2) = 62\%$) (рис. 1а). В случае CeSi можно заметить расхождение между рассчитанными величинами $S_1(\text{CO}_2)$ и $S_2(\text{CO}_2)$. Наблюдаемые отклонения вызваны высокой погрешностью вычисления селективности при очень низких значениях $X(\text{CO})$ и $X(\text{O}_2)$ либо протеканием побочной реакции коксообразования.

Модификация оксидами меди или марганца заметно улучшает каталитические свойства CeSi. Так, при 200°C величина $X(\text{CO})_{\text{max}}$ составляет 10% в присутствии CeSi, 20% – Mn/CeSi и 78% – Cu/CeSi (рис. 1б и 1в). Следовательно, по эффективности катализаторы можно расположить в ряд Cu/CeSi > Mn/CeSi > CeSi. При повышении $T_{\text{реакц}}$ в присутствии всех катализаторов конверсия кислорода растет, а после достижения определенной температуры (200°C в случае Cu/CeSi, 300°C – Mn/CeSi и 400°C – CeSi) выходит на плато (примерно 95–96%).

Значения конверсии монооксида углерода в зависимости от $T_{\text{реакц}}$ проходят через максимум, соответствующий выходу конверсии кислорода на постоянные значения. При более высоких температурах происходит снижение этого показателя за счет протекания побочных процессов. Оптимальный температурный интервал работы, в котором катализатор показывает высокое соотношение конверсии CO и селективности образования CO_2 , для системы Mn/CeSi составляет $250\text{--}350^\circ\text{C}$. В присутствии Cu/CeSi он сдвинут в область меньших температур ($150\text{--}300^\circ\text{C}$).

Значения селективности $S_1(\text{CO}_2)$ и $S_2(\text{CO}_2)$ снижаются с повышением $T_{\text{реакц}}$. При относительно высоких температурах ($>350^\circ\text{C}$) в присутствии образца Cu/CeSi наблюдается расхождение между рассчитанными величинами $S_1(\text{CO}_2)$ и $S_2(\text{CO}_2)$. Заметное повышение значений $S_1(\text{CO}_2)$, рассчитанных по убыли монооксида углерода, в интервале от $350\text{--}450^\circ\text{C}$ можно объяснить протеканием побочных реакций.

Для изучения влияния времени контакта на каталитические свойства в отдельных опытах реакцию PROX-CO проводили в изотермиче-

ском режиме, варьируя общую скорость потока газовой смеси. В случае немодифицированной системы CeSi в эксперименте устанавливали температуру 250°C , а при тестировании тройных оксидных катализаторов – 200°C .

В присутствии системы CeSi (рис. 1г) величины конверсии монооксида углерода и кислорода непрерывно и монотонно возрастают с ростом времени контакта катализатора с реакционной смесью, при этом значения селективности по CO_2 снижаются.

При сравнении тройных систем видно, что наблюдаемое уменьшение конверсии кислорода и монооксида углерода при увеличении скорости потока более значительное в присутствии Mn/CeSi (рис. 1д). При низких скоростях потока реакционной смеси (т.е. при высоких временах контакта) рост конверсии CO и O_2 замедляется, что, возможно, свидетельствует о повышении вклада диффузионных процессов. Каталитические характеристики образца, модифицированного оксидом меди, в меньшей степени зависят от времени контакта (рис. 1е): $X(\text{CO})$ немного возрастает при его увеличении, а $X(\text{O}_2)$ и селективность практически не меняются. Следовательно, скорость реакции на поверхности Cu/CeSi достаточно высока для того, чтобы режим протекания реакции не зависел от времени контакта.

3.2. Физико-химические свойства катализаторов

Для выявления причин наблюдаемых различий в каталитических свойствах образцов были проведены исследования с привлечением комплекса физико-химических методов. В табл. 1 приведены результаты для образца CeSi, описанные ранее в работе [6], и для приготовленных в настоящей работе тройных систем Cu/CeSi и Mn/CeSi.

Дифрактограммы всех образцов (рис. 2) содержат хорошо выраженные рефлексы, характерные для фазы диоксида церия кубической структуры кристаллического типа флюорита (пространственная группа $Fm\bar{3}m$, PDF №00-001-0800). Средний размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Селякова–Шеррера, очень близкий для всех приготовленных систем, однако для модифицированных образцов значения оказались немного ниже, чем для CeSi (табл. 1). Большая интенсивность рефлексов на дифрактограмме немодифицированной системы связана с повышенный долей диоксида церия в данном образце. Оксиды марганца, меди и кремния

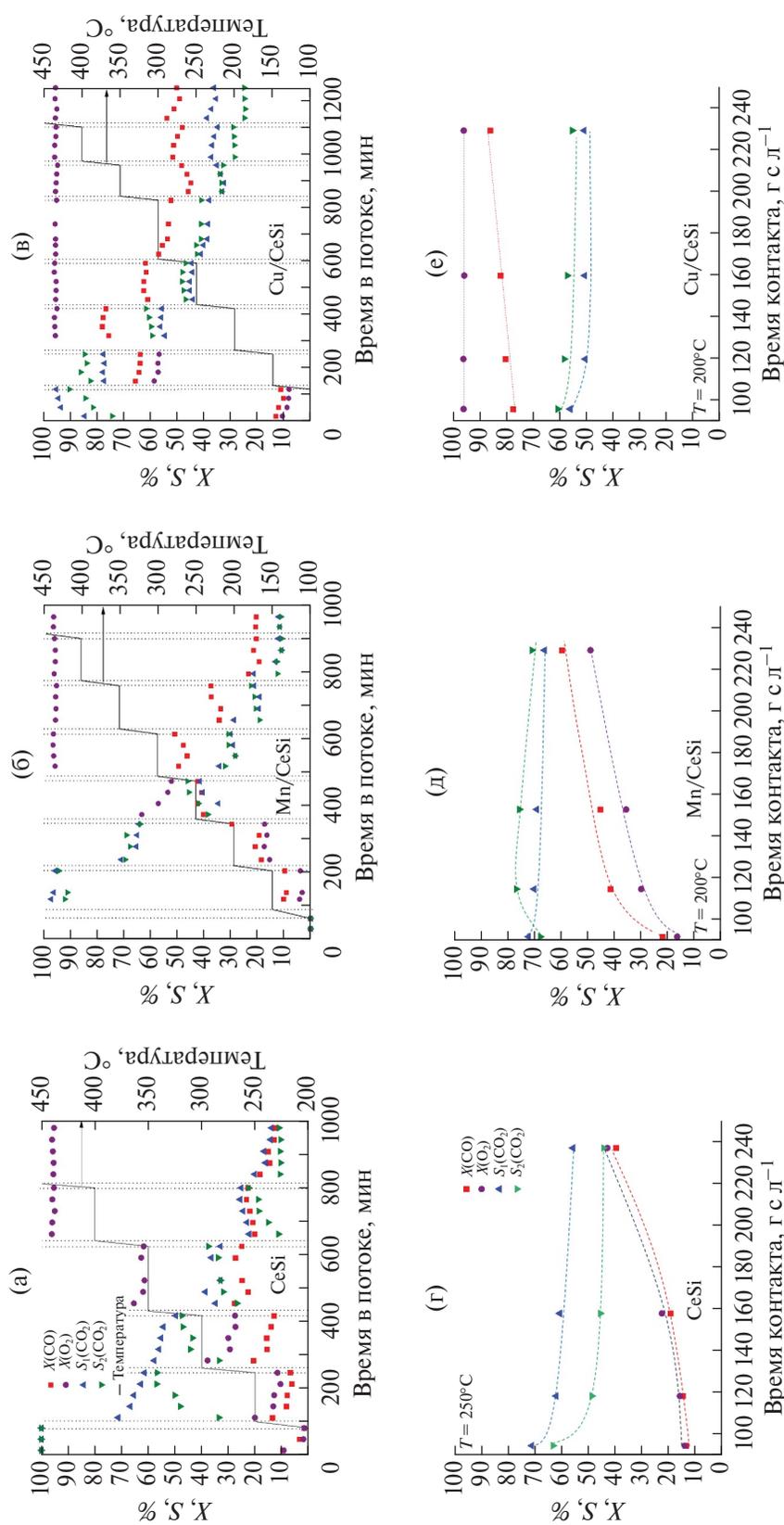


Рис. 1. Зависимости конверсии монооксида углерода ($X(\text{CO})$) и кислорода ($X(\text{O}_2)$), селективности по диоксиду углерода, рассчитанной по убыли CO ($S_1(\text{CO}_2)$) и по образованию CO_2 ($S_2(\text{CO}_2)$), от температуры реакции и времени в потоке реакционной смеси (а–в) и времени контакта (г–е) в присутствии образцов CeSi (а, г), Mn/CeSi (б, д) и Cu/CeSi (в, е).

Таблица 1. Основные характеристики полученных катализаторов

Образец	Соержание Cu или Mn по результатам ААС, мас. %	Средний размер кристаллитов по данным РФА, нм	Удельная площадь поверхности $S_{\text{вст}}$, м ² /г	Отношение Ce : Si, моль/моль		Соержание Cu или Mn, мас. %		$O_{\text{v}}/F_{2\text{g}}$ по данным КРр	Доля Ce в различных степенях окисления по данным РФЭС, %		Доля Cu или Mn в различных степенях окисления из анализа РФЭ-спектров высокого разрешения, %				
				СЭМ-ЭДА	РФЭС	СЭМ-ЭДА	РФЭС		Ce ⁴⁺	Ce ³⁺	Cu2p		Mn2p/Mn3s		
CeSi*	–	7.5 ± 0.2	135 ± 15	7.1	6	–	–	0.04	95	5	Cu ⁺	Cu ²⁺	Mn ²⁺	Mn ³⁺	Mn ⁴⁺
Cu/CeSi	4.6	7.0 ± 0.2	90 ± 9	7.7	3.5	4.6	7.1	0.06	99	1	10	90	–	–	–
Mn/CeSi	5.3	7.0 ± 0.2	100 ± 10	7.9	4.7	4.7	5.6	0.12	100	0	–	–	30/20	62/72	8/8

*Приведены данные для образца, приготовленного в работе [6].

Прочерки означают, что соответствующий элемент в образце отсутствует.

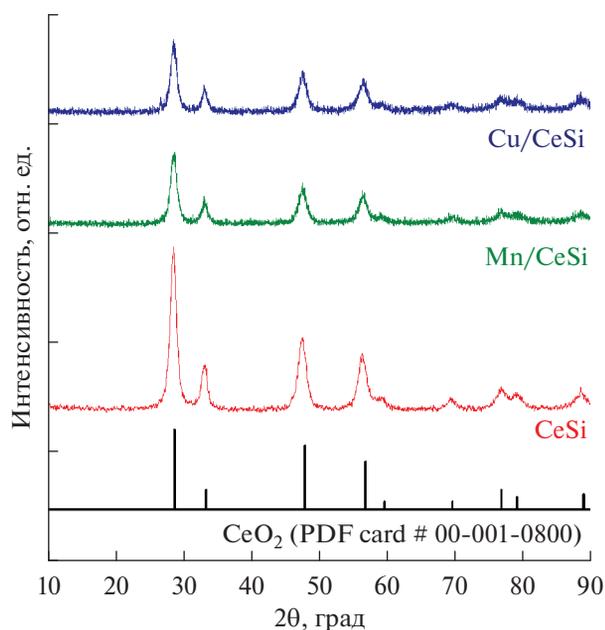


Рис. 2. Порошковые дифрактограммы свежеприготовленных образцов CeSi, Cu/CeSi и Mn/CeSi.

рентгеноаморфны или имеют очень высокую дисперсность, поскольку соответствующие этим фазам пики отсутствуют на дифрактограммах.

Удельная площадь поверхности, рассчитанная по методу БЭТ из данных адсорбции азота, с учетом погрешности определения совпадает для Cu/CeSi и Mn/CeSi (табл. 1), но ее величина меньше, чем для немодифицированного носителя. Незначительное снижение $S_{\text{БЭТ}}$, вероятно, связано с блокированием устьев небольшой части пор носителя после нанесения модификатора.

На рис. 3а и 3в представлены микрофотографии катализаторов Mn/CeSi и Cu/CeSi, полученные методом СЭМ при одинаковом увеличении. Видно, что оба образца содержат крупные частицы неопределенной формы с размером в широком интервале 5–150 мкм. Вычисленное из данных СЭМ–ЭДА молярное соотношение Ce : Si больше расчетного. Это

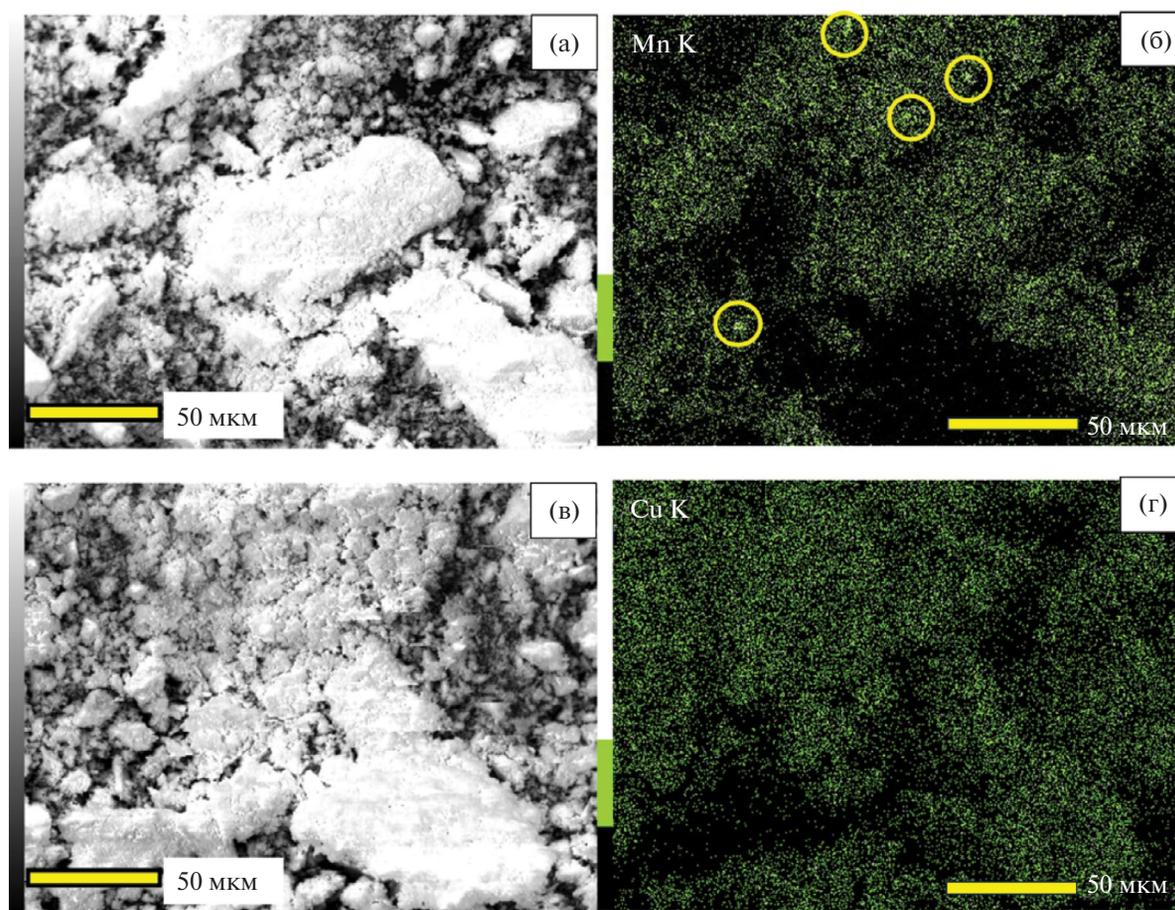


Рис. 3. Микрофотографии СЭМ (а, в) и полученные методом ЭДА карты распределения марганца (б) и меди (г) на поверхности катализаторов Mn/CeSi (а, б) и Cu/CeSi (в, д).

можно объяснить протеканием фазовых сегрегационных процессов при прокаливании.

Содержание Mn и Cu в образцах, найденное методом ААС, близко к расчетному (табл. 1), однако для марганца оно несколько выше теоретического, а меди несколько ниже. Сопоставление полученных результатов с данными СЭМ–ЭДА о составе поверхности позволяет сделать вывод о распределении элементов. Так, массовая доля Cu в поверхностных и приповерхностных слоях совпадает с величиной, найденной методом ААС (табл. 1). Таким образом, медь равномерно распределена по всему объему образца. Анализ карт ЭДА для меди подтверждает равномерность ее распределения (рис. 3г) и указывает на отсутствие крупных частиц оксида меди.

В случае Mn/CeSi содержание Mn на поверхности, определенное методом СЭМ–ЭДА, меньше общего объемного содержания. Кроме того, на карте распределения для Mn/CeSi присутствуют локальные зоны скопления марганца (некоторые из них отмечены кружками на рис. 3б). Это говорит о том, что активный металл распределен на поверхности данной системы неравномерно. Результаты СЭМ–ЭДА могут свидетельствовать о присутствии более крупных частиц оксидов марганца, т.е. дисперсность оксидов марганца, возможно, несколько ниже, чем дисперсность оксидов меди. Однако в связи с отсутствием соответствующих фаз на дифрактограмме Mn/CeSi можно предположить, что эти частицы имеют аморфную природу.

Определенные с помощью РФЭС и ЭДА мольные соотношения Ce : Si для каждого образца заметно различаются (табл. 1) в силу локальности метода ЭДА, а также малой глубины выхода фотоэлектронов в методе РФЭС. После нанесения меди соотношение Ce : Si снижается сильнее, чем после введения в состав системы марганца. Одной из причин может быть разная степень покрытия поверхности при нанесении разных оксидов. Более равномерное заполнение приводит к большему покрытию поверхности и снижению соотношения Ce : Si, что согласуется с картами распределения элементов, полученными методом СЭМ–ЭДА.

Известно, что в ходе исследования методом РФЭС в условиях вакуума возможно частичное восстановление компонентов катализатора [17, 18], т. е. содержание восстановленных форм металлов может быть завышено по сравнению с наблюдаемым до регистрации РФЭС-спек-

тров. Тем не менее при одинаковых условиях эксперимента и времени съемки результаты РФЭС позволяют судить о содержании Mn, Cu и Ce в различных степенях окисления.

В спектрах высокого разрешения $Ce3d$ (в статье не представлены) наблюдается линия с энергией связи 916.5 эВ, которая характерна только для спектров Ce^{4+} [6, 19, 20]. В табл. 1 приведены рассчитанные из данных РФЭС доли церия в степенях окисления +3 и +4 от их общего количества. Видно, что на поверхности всех образцов в условиях анализа присутствует в основном Ce^{4+} .

Наличие частично восстановленных форм марганца и меди может улучшать каталитические свойства образцов, поскольку это наиболее активные центры адсорбции молекул CO [21]. Из данных табл. 1 следует, что медь на поверхности Cu/CeSi в основном находится в форме Cu^{2+} , доля Cu^+ составляет лишь 10%. Марганец на поверхности Mn/CeSi обнаружен в трех различных степенях окисления, причем наибольшая часть приходится на Mn^{3+} , и, таким образом, можно предположить, что он присутствует в виде различных кислородсодержащих соединений, в том числе оксидов (Mn_3O_4 , MnO_2 и др.).

КР-спектры исследуемых катализаторов представлены на рис. 4. Полоса при 456–466 cm^{-1} соответствует трехкратно выраженному колебанию F_{2g} в решетке CeO_2 [22]. Одинаковая ширина этой полосы говорит о близком размере кристаллитов диоксида церия в обеих модифицированных системах, что подтверждает оценку по формуле Селякова–Шеррера.

Модификация оксидами марганца ведет к слабому смещению полосы F_{2g} (на 3 cm^{-1}) в красную область. В литературе это связывают с частичным восстановлением церия. Присутствие ионов Ce^{3+} , имеющих больший размер (1.04 Å) по сравнению с Ce^{4+} (0.97 Å), вызывает увеличение среднего параметра кристаллической решетки [23, 24]. Такое незначительное смещение моды F_{2g} свидетельствует об отсутствии значимых изменений в структуре носителя после нанесения MnO_x .

В КР-спектре Cu/CeSi линия F_{2g} , наоборот, сильнее смещена в синюю область (на 7 cm^{-1}) по сравнению со спектром немодифицированного образца. Этот эффект может быть обусловлен рассеянием фононов на дефектах (кислородных вакансиях, границах зерен), а также изменением концентрации кислородных вакансий при встраивании меди в кристаллическую решетку диоксида церия [25–27]. Указанное изменение

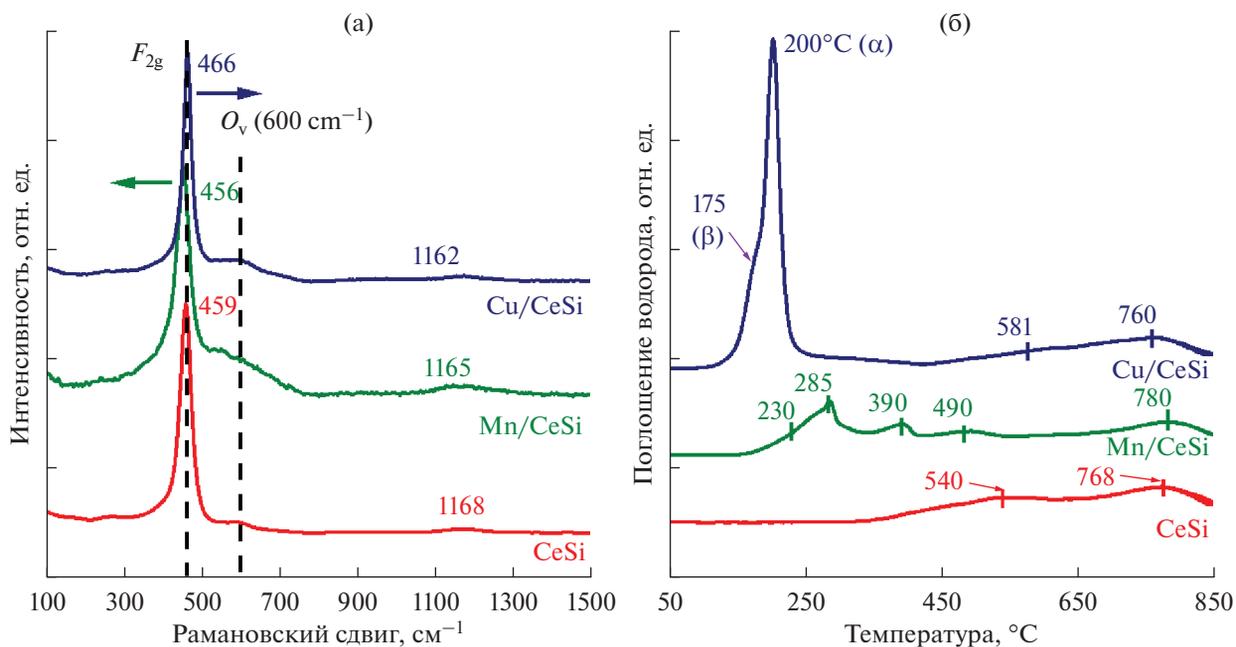


Рис. 4. КР-спектры (а) и ТПВ-Н₂ профили (б) образцов CeSi, Cu/CeSi и Mn/CeSi.

чаще всего наблюдали при внедрении в кубическую решетку CeO₂ ионов меньшего размера, чем Ce⁴⁺ (0.97 Å), в рассматриваемом случае – Cu²⁺ (0.57 Å) [28]. Таким образом, система Cu/CeSi характеризуется более тесным взаимодействием между CuO_x и носителем CeO₂–SiO₂ по сравнению с Mn/CeSi, а также более равномерным распределением активного компонента, меди, в образце. Это согласуется с данными СЭМ–ЭДА.

В КР-спектрах всех образцов присутствует малоинтенсивный пик около 600 см⁻¹. Его можно отнести к колебаниям вблизи кислородных вакансий в кристаллической решетке диоксида церия (невыврожденная продольная оптическая мода, O_v) [25]. Отношение интенсивностей линий O_v/F_{2g}, рассчитанное по данным КР (табл. 1), невелико и незначительно различается для систем CeSi и Cu/CeSi, но возрастает в три раза при модификации CeSi марганцем. Согласно литературным данным, такое увеличение отношения O_v/F_{2g} может быть вызвано ростом концентрации кислородных вакансий: либо образовавшихся в результате миграции кислорода решетки в октаэдрические междоузлия (дефекты Френкеля), либо нестехиометрических кислородных вакансий в CeO₂, возникших в результате восстановления Ce⁴⁺ до Ce³⁺ [26, 29]. Однако, как отмечено выше, в КР-спектре образца Mn/CeSi не происходит заметного смещения линии F_{2g}, то есть марганец практически не встраивается в структуру диоксида церия. Форму линии и ее повышенную

интенсивность в интервале 500–700 см⁻¹ можно объяснить возможным перекрытием линии моды O_v с линиями при 650–660 см⁻¹, связанными с симметричными валентными колебаниями A_{1g} связей Mn–O в октаэдрических единицах MnO₆ структуры шпинели Mn₃O₄ гаусманита или тетрагонального пиролюзита MnO₂ [30, 31]. Также возможен вклад линий в области 530–580 см⁻¹, которые относятся к колебаниям в кубической структуре манганозита MnO [32]. Присутствие различных фаз оксидов марганца подтверждается результатами РФЭС.

Линия с максимумом при 1162–1168 см⁻¹ (в зависимости от состава образца) представляет собой обертона моды, которая не активна в КР-спектре [28, 33].

Способность к восстановлению поверхности и объема образцов исследовали методом ТПВ-Н₂ (рис. 4б). Профиль ТПВ-Н₂ CeSi содержит широкий пик поглощения водорода при 500–550°C, который можно отнести к восстановлению поверхностного Ce⁴⁺ до Ce³⁺, и интенсивный широкий пик с максимумом около 768°C, связанный с восстановлением оксида церия в объеме [34, 35]. В исследованном температурном интервале SiO₂ не восстанавливается [36].

В профиле ТПВ-Н₂ образца Cu/CeSi дополнительно присутствует высокоинтенсивный пик поглощения водорода при 200°C с плечом в области низких температур (175°C). Появление этих

пиков восстановления, которые отсутствовали в профиле CeSi , обусловлено восстановлением CuO_x . Низкотемпературное плечо характеризует восстановление высокодисперсных форм CuO_x . Так, в [5] отмечалось, что высокодисперсные частицы восстанавливаются уже при температурах около 160°C . Пик поглощения водорода при 200°C соответствует восстановлению основной части оксидов меди [5, 6]. Тот факт, что практически весь содержащийся в образце оксид меди восстанавливается в одном температурном интервале, свидетельствует о приблизительно одинаковом размере этих частиц, что согласуется с результатами СЭМ–ЭДА. Дополнительное увеличение интенсивности пика при 230°C вероятно вызвано поглощением водорода в ходе восстановления ионов Ce^{4+} на поверхности до Ce^{3+} . В литературе имеются данные, что в этом температурном интервале может происходить восстановление активного кислорода поверхности, образовавшегося на границе контакта $\text{Cu}–[\text{O}_x]–\text{Ce}$ [5]. Ранее для систем Cu/CeSi с различным соотношением $\text{Ce} : \text{Si}$ нами было показано: высокодисперсные формы оксида меди, контактирующие с оксидом с повышенной кислородной емкостью, активно участвуют в процессе электронного перехода $\text{Cu}^{2+} + \text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{Ce}^{4+}$, что способствует эффективному протеканию реакции окисления CO [6].

Добавление MnO_x также сильно меняет форму профиля ТПВ- H_2 по сравнению с CeSi . Интенсивность регистрируемых сигналов заметно ниже в сравнении с профилем Cu/CeSi . Меньшее поглощение водорода в случае Mn/CeSi свидетельствует о том, что только часть оксидов марганца восстанавливается в ходе ТПВ- H_2 . Также необходимо отметить, что восстановление начинается в более высокотемпературной области, чем в случае Cu/CeSi . Однозначное установление природы пиков поглощения водорода для Mn/CeSi затруднено, поскольку положение пиков зависит как от электронного состояния модификатора, так и от размеров частиц, кристалличности фаз оксидов марганца и природы фазы, с которой они контактируют (CeO_2 или SiO_2) [37, 38]. Отсутствие сигнала в области 200°C свидетельствует об отсутствии на поверхности частиц, которые возникают вследствие взаимодействия модификатора с CeO_2 , как это наблюдали в случае Cu/CeSi . Можно предположить, что низкотемпературное плечо при 230°C в профиле Mn/CeSi связано с восстановлением расположенных на поверхности оксидов $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$ до Mn_3O_4 . В диапазоне средних температур пики с максимумами

при 285 и 390°C , вероятно, характеризуют восстановление более крупных кристаллитов Mn_2O_3 до Mn_3O_4 в объеме образца, тогда как появление пиков поглощения водорода при $450–550^\circ\text{C}$ обусловлено восстановлением Mn_3O_4 до MnO или превращением поверхностных ионов Ce^{4+} в Ce^{3+} [37, 39, 40]. Высокотемпературный пик, указывающий на восстановление Ce^{4+} в объеме более крупных частиц, появляется в профиле системы Mn/CeSi при более высокой температуре по сравнению с профилями CeSi и Cu/CeSi . По-видимому, в образце Mn/CeSi подвижность кислорода в объеме структуры CeO_2 невысокая.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно результатам каталитических испытаний, по эффективности катализаторы можно расположить в ряд: $\text{Cu/CeSi} > \text{Mn/CeSi} > \text{CeSi}$. Наиболее эффективным оказался Cu/CeSi , в присутствии которого конверсия составила около 60% уже при 150°C . Образец CeSi в низкотемпературном интервале ($100–200^\circ\text{C}$) малоактивен, конверсия выше 10% достигается только при 250°C . По данным ТПВ- H_2 , восстановление поверхностных слоев CeSi начинается лишь при $T > 300^\circ\text{C}$, когда на поверхности образуется достаточное число кислородных вакансий и ненасыщенных центров Ce^{3+} . В результате максимальная конверсия монооксида углерода (27%) на этом катализаторе наблюдается при $T_{\text{реакц}} = 350^\circ\text{C}$, а при более высоких температурах значение $X(\text{CO})$ снижается за счет сильного восстановления водородом поверхности и более глубоких слоев CeO_2 с образованием воды. На рис. 1а видна большая разница между величинами $S_1(\text{CO}_2)$ и $S_2(\text{CO}_2)$, особенно в первые минуты контакта катализатора с реакционной смесью на изотермических участках кинетических кривых при 250 и 300°C . По-видимому, при этих температурах CO_2 , образующийся в ходе окисления монооксида углерода, плохо десорбируется с поверхности, что и приводит к более низким значениям селективности $S_2(\text{CO}_2)$, рассчитанной по образованию продукта, в начале реакции. Постепенно концентрация CO_2 в выходящем потоке возрастает, и $S_2(\text{CO}_2)$ повышается. Величина селективности $S_1(\text{CO}_2)$, вычисленная по убыли CO , монотонно падает со временем, повторяя временные зависимости конверсий CO и O_2 . Расхождение в значениях $S_1(\text{CO}_2)$ и $S_2(\text{CO}_2)$ при более высоких температурах (400 и 450°C), когда достигается максимальная и постоянная во времени конверсия кислорода, может быть вызвано протеканием

побочной реакции коксообразования. Небольшие количества формирующихся коксовых отложений в процессе реакции окисляются при контакте с кислородом газовой смеси, что приводит к повышению $S_2(\text{CO}_2)$ со временем.

Катализатор Mn/CeSi начинает работать уже при 150°C, а максимальные значения конверсии CO (48%) и O₂ (96%) зафиксированы при 300°C, причем селективность образования CO₂ при этой температуре составляет около 30%. Важно отметить, что для системы Mn/CeSi не наблюдается существенных различий между значениями $S_1(\text{CO}_2)$ и $S_2(\text{CO}_2)$. Вероятно, при низких температурах различные ионы марганца на поверхности играют роль центров активации CO, при этом образующиеся в реакции молекулы CO₂ достаточно легко десорбируются в газовую фазу. При относительно высоких температурах присутствие марганца подавляет образование углерода на поверхности катализатора за счет собственной каталитической активности оксидов марганца в окислении сажи [41]. Интересно, что при 250°C значение конверсии кислорода со временем резко падает, в то время как конверсия CO даже немного повышается. По данным ТПВ-Н₂ при 230–250°C начинается активное парциальное восстановление поверхностных ионов Mn⁴⁺. Вероятно, именно в этом температурном интервале активно протекают окислительно-восстановительные процессы на поверхности $\text{Mn}^{4+} + \text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+} + \text{Ce}^{4+}$, которые усиливают адсорбцию CO и активно вовлекают в реакцию его окисления решеточный кислород на поверхности катализатора [42]. При 300°C, вероятно, достигается наибольшая подвижность кислорода. Однако из-за высокой степени агломерации оксидных частиц марганца и небольшого числа контактов MnO_x–CeO₂ конверсия CO не превышает 50%. Наличие локальных участков концентрации марганца на поверхности подтверждается результатами СЭМ–ЭДА. Нанесенный модификатор MnO_x практически не взаимодействует с поверхностью носителя, на что указывает незначительное смещение моды F_{2g} в КР-спектре MnO_x/CeSi. Также, хотя по данным ТПВ-Н₂ восстановление поверхностных ионов Ce⁴⁺ немного сдвигается в низкотемпературную область, заметно смещение пика восстановления объемного CeO₂ в высокотемпературную область, а общее поглощение водорода относительно низкое.

Система Cu/CeSi проявляет наилучшие каталитические свойства: максимальная конверсия

монооксида углерода (78%) и кислорода (96%) достигается уже при 200°C; значения селективности $S_1(\text{CO}_2)$ и $S_2(\text{CO}_2)$ при этой температуре, рассчитанные по расходу CO и по образованию CO₂ соответственно, практически совпадают и составляют 55–60%. При 150°C и при высоких температурах (>350°C) можно заметить расхождение между этими величинами. Наблюдаемые отклонения в низкотемпературной области вызваны высокой погрешностью вычисления селективности при очень низких $X(\text{CO})$ и $X(\text{O}_2)$. Заметное превышение значений $S_1(\text{CO}_2)$, рассчитанных по убыли монооксида углерода, в интервале 350–450°C можно объяснить протеканием побочной реакции коксообразования. Отложение частиц сажи приводит к ошибке в оценке материального баланса по углероду, при расчете которого учитывали только газообразные реагенты и продукты реакции. Методом ДТА мы определили количество углеродных отложений, образовавшихся в течение 1250 мин эксперимента на катализаторе Cu/CeSi. Оно составляет 6.5 мас. %. С учетом этого продукта материальный баланс по углероду сходится с высокой точностью. Присутствие различных форм окисленной меди, их высокая дисперсность, а также повышенная концентрация и стабильность активных адсорбционных центров Cu⁺ оказывают существенное влияние на каталитические свойства в PROX-CO [43, 44]. Согласно данным РФЭС, образец Cu/CeSi в невосстановленной форме содержит на поверхности около 10% Cu⁺. Низкотемпературное плечо при 175°C наиболее интенсивного пика в профиле ТПВ-Н₂ подтверждает наличие высокодисперсных форм оксида меди, взаимодействующих с частицами диоксида церия. Взаимодействие между оксидными компонентами в Cu/CeSi подтверждается результатами КР-спектроскопии: заметное смещение линии моды F_{2g} в синюю область при модификации медью может указывать на частичное встраивание ионов Cu²⁺ в решетку диоксида церия. Кроме того, результаты СЭМ–ЭДА свидетельствуют о равномерном распределении меди на поверхности. Нейтральная или кислая среды благоприятствуют образованию отрицательно заряженных поверхностных групп Si–OH на поверхности кремнезема, которые действуют как активные центры связывания меди [44]. В нашем случае влияние кислого раствора нитрата меди на стадии нанесения–осаждения и дальнейшее медленное повышение pH добавлением карбоната калия, вероятно, привело к равномерному перераспределению церия и меди на поверхности и в объеме системы [6]. Скорее всего, ионы

марганца не проявляют такого сродства к гидратированной поверхности диоксида кремния, что и является причиной того, что Mn распределен по ней менее равномерно.

Известно, что центры Cu^0 способствуют протеканию побочной реакции окисления водорода [44]. По данным ТПВ- H_2 , при температуре 200°C наблюдается максимум наиболее интенсивного пика, т.е. происходит восстановление меди до металлической. Появление в образце Cu^0 приводит к резкому снижению конверсии CO и селективности образования CO_2 при температурах выше 200°C .

Необходимо отметить, что модификация методики приготовления образца Cu/CeSi в настоящей работе по сравнению с описанной ранее в [6] обеспечила повышение конверсии CO и кислорода по сравнению с его аналогом. При 200°C и тех же условиях проведения каталитических испытаний в случае Cu/CeSi средние величины $X(\text{CO})$ и $X(\text{O}_2)$ составили 78 и 96%, что превышает полученные в [6] значения – 58 и 81% соответственно. Однако селективность образования CO_2 снизилась с 72% в [6] до 59% в настоящей работе.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе установлено, что добавление оксидов марганца или меди приводит к улучшению каталитических свойств $\text{CeO}_2\text{--SiO}_2$ в PROX-CO. Наилучшие каталитические свойства продемонстрировала система Cu/CeSi: на поверхности CeSi образуются высокодисперсные и относительно легко восстанавливаемые кластеры CuO_x , находящиеся в тесном контакте с частицами CeO_2 и содержащие адсорбционные центры Cu^+ . Напротив, для системы Mn/CeSi характерны меньшая дисперсность модификатора, неравномерное распределение марганца на поверхности, малое число контактов $\text{MnO}_x\text{--CeO}_2$ и низкая степень восстановления MnO_x в низкотемпературном интервале ($50\text{--}100^\circ\text{C}$). Поэтому такой катализатор менее эффективен по сравнению с Cu/CeSi, однако значительно превосходит по своим каталитическим свойствам CeSi.

Модификация метода синтеза Cu/CeSi по сравнению с описанным в работе [6] обеспечила повышение конверсии CO и кислорода, при этом селективность образования CO_2 несколько снизилась. Поэтому представляется перспективным продолжать исследования, направленные на оптимизацию условий приготовления CeSi, Cu/CeSi и Mn/CeSi.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания АААА-А21-121011990019-4 с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития МГУ (РФЭС).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

И.Ю. Каплин — концепция работы, написание и редактирование рукописи, синтез образцов, исследование каталитической активности и стабильности, интерпретация результатов; Е.Д. Болтков — синтез образцов, исследование каталитической активности; Л.А. Ефименко — синтез образцов, исследование каталитической активности; Е.С. Локтева — формирование направления исследований, написание и редактирование рукописи, интерпретация результатов физико-химических исследований; О.Я. Исайкина — проведение исследований методом КР спектроскопии и интерпретация результатов; К.И. Маслаков — проведение исследований методом РФЭС и интерпретация результатов; А.О. Камаев — проведение исследований методом РФА; Е.В. Голубина — написание и редактирование рукописи, интерпретация результатов физико-химических исследований.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Каплин Игорь Юрьевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5091-6290>

Болтков Евгений Дмитриевич, студент

Ефименко Леонид Андреевич, студент

Локтева Екатерина Сергеевна, д.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3510-4822>

Исайкина Оксана Яковлевна, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4165-6562>

Маслаков Константин Игоревич, к.ф.-м.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0672-2683>

Камаев Алексей Олегович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6648-0647>

Голубина Елена Владимировна, д.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1040-1428>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hassan Q., Sameen A.Z., Salman H.M., Jaszczur M., Al-Jiboory A.K. // *J. Energy Storage*. 2023. V. 72. P. 108404.
- Rolo I., Costa V.A.F., Brito F.P. // *Energies*. 2023. V. 17. № 1. P. 180.
- Hjeij D., Biçer Y., Koç M. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2022. V. 47. № 8. P. 4977.
- Wang K., Men Y., Liu W., Zhang J. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2023. V. 48. № 64. P. 25100.
- Lu J., Wang J., Zou Q., He D., Zhang L., Xu Z., He S., Luo Y. // *ACS Catal.* 2019. V. 9. № 3. P. 2177.
- Kaplin I.Y., Lokteva E.S., Maslakov K.I., Tikhonov A.V., Kharlanov A.N., Fionov A.V., Kamaev A.O., Isaikina O.Y., Maksimov S.V., Golubina E.V. // *Appl. Surf. Sci.* 2022. V. 594. P. 153473.
- Davó-Quiñonero A., Bailón-García E., López-Rodríguez S., Juan-Juan J., Lozano-Castelló D., García-Melchor M., Herrera F.C., Pellegrin E., Escudero C., Bueno-López A. // *ACS Catal.* 2020. V. 10. № 11. P. 6532.
- Chen Y., Lin J. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2023. V. 48. № 64. P. 24788.
- Sahebdehfar S., Ravanchi M.T. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2023. V.48. № 64. P. 24709.
- Montini T., Melchionna M., Monai M., Fornasiero P. // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. № 10. P. 5987.
- Konsolakis M. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2016. V. 198. P. 49.
- Ayastuy J.L., Gurbani A., González-Marcos M.P., Gutiérrez-Ortiz M.A. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. V. 35. № 3. P. 1232.
- Guo X., Li J., Zhou R. // *Fuel*. 2016. V. 163. P. 56.
- Maciel C.G., Silva T.D.F., Hirooka M.I., Belgacem M.N., Assaf J.M. // *Fuel*. 2012. V. 97. P. 245.
- Tang C., Sun J., Yao X., Cao Y., Liu L., Ge C., Gao F., Dong L. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2014. V. 146. P. 201.
- Golubina E.V., Kaplin I.Y., Gorodnova A.V., Lokteva E.S., Isaikina O.Y., Maslakov K.I. // *Molecules*. 2022. V. 27. № 18. P. 6095.
- Galtayries A., Sporken R., Riga J., Blanchard G., Caudano R. // *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*. 1998. V. 88–91. P. 951.
- Lee S.Y., Mettlach N., Nguyen N., Sun Y.M., White J.M. // *Appl. Surf. Sci.* 2003. V. 206. № 1–4. P. 102.
- Abi-aad E., Bechara R., Grimblot J., Aboukais A. // *Chem. Mater.* 1993. V. 5. № 6. P. 793.
- Mullins D.R., Overbury S.H., Huntley D.R. // *Surf. Sci.* 1998. V. 409. № 2. P. 307.
- Royer S., Duprez D. // *ChemCatChem*. 2011. V. 3. № 1. P. 24.
- Wan J., Tao F., Shi Y., Shi Z., Liu Y., Wu G., Kan J., Zhou R. // *Chem. Eng. J.* 2022. V. 433. № 3. P. 133.
- Schmitt R., Nanning A., Kraynis O., Korobko R., Frenkel A.I., Lubomirsky I., Haile S.M., Rupp J.L.M. // *Chem. Soc. Rev.* 2020. V. 49. № 2. P. 554.
- Shannon R.D., Prewitt C.T. // *Acta Crystallogr. Sect. B. Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 1969. V. 25. № 5. P. 925.
- McBride J.R., Hass K.C., Poindexter B.D., Weber W.H. // *J. Appl. Phys.* 1994. V. 76. № 4. P. 2435.
- Kainbayev N., Sriubas M., Virbukas D., Rutkuniene Z., Bockute K., Bolegenova S., Laukaitis G. // *Coating*. 2020. V. 10. № 5. P. 432.
- Sal'nikov V.V., Pikalova E.Y. // *Phys. Solid State*. 2015. V. 57. № 10. P. 1944.
- Loridant S. // *Catal. Today*. 2021. V. 373. P. 98.
- Sartoretti E., Novara C., Giorgis F., Piumetti M., Bensaid S., Russo N., Fino D. // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. № 1. P. 3875.
- Kaplin I.Y., Lokteva E.S., Golubina E.V., Shishova V.V., Maslakov K.I., Fionov A.V., Isaikina O.Y., Lunin V.V. // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 485. P. 432.
- Fazio B., Spadaro L., Trunfio G., Negro J., Arena F. // *J. Raman Spectrosc.* 2011. V. 42. № 7. P. 1583.
- Bernardini S., Bellatreccia F., Della Ventura G., Sodo A. // *Geostand. Geoanal. Res.* 2021. V. 45. № 1. P. 223.
- Taniguchi T., Watanabe T., Sugiyama N., Subramani A.K., Wagata H., Matsushita N., Yoshimura M. // *J. Phys. Chem. C*. 2009. V. 113. № 46. P. 19789.
- Giordano F., Trovarelli A., De Leitenburg C., Giona M. // *J. Catal.* 2000. V. 193. № 2. P. 273.
- Yao H.C., Yao Y.F.Y. // *J. Catal.* 1984. V. 86. № 2. P. 254.
- Guntida A., Suriye K., Panpranot J., Praserttham P. // *Top. Catal.* 2018. V. 61. № 15–17. P. 1641.
- Wu X., Liu S., Weng D., Lin F., Ran R. // *J. Hazard. Mater.* 2011. V. 187. № 1–3. P. 283.
- Stobbe E.R., De Boer B.A., Geus J.W. // *Catal. Today*. 1999. V. 47. № 1–4. P. 161.
- Wang Z., Shen G., Li J., Liu H., Wang Q., Chen Y. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2013. V. 138–139. P. 253.
- Kaplin I.Y., Lokteva E.S., Bataeva S. V., Maslakov K.I., Fionov A.V., Shumyantsev A.V., Isaikina O.Y., Kamaev A.O., Golubina E.V. // *Pure Appl. Chem.* 2021. V. 93. № 4. P. 447.
- Khaskheli A.A., Xu L., Liu D. // *Energy Fuels*. 2022. V. 36. № 14. P. 7362.
- Ye Z., Liu Y., Nikiforov A., Ji J., Zhao B., Wang J. // *Chemosphere*. 2023. V. 336. P. 139130.
- Miranda Cruz A.R., Assaf E.M., Gomes J.F., Assaf J.M. // *Catal. Today*. 2021. V. 381. P. 42.
- Martínez-Munuera J.C., Giménez-Mañogil J., Yeste M.P., Hungría A.B., Cauqui M.A., García-García A., Calvino J.J. // *Appl. Surf. Sci.* 2022. V. 575. P. 151717.

Effect of Manganese or Copper on Catalytic Properties of CeO₂-SiO₂ in the Preferential Oxidation of CO in Excess of Hydrogen (PROX-CO)

I. Yu. Kaplin^{1, *}, E. V. Boltkov¹, L. A. Efimenko¹, E. S. Lokteva¹,
O. Ya. Isaikina¹, K. I. Maslakov¹, A. O. Kamaev¹, E. V. Golubina¹

¹Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, 1, building 3, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: kaplinigormsu@gmail.com

The work is directed to identifying the effect of copper or manganese oxide additives on the catalytic properties of the CeO₂-SiO₂ (CeSi) system containing silicon dioxide as a textural promoter in the preferential oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen (PROX-CO). The CeSi catalyst was prepared by precipitation from salts in the presence of cetyltrimethylammonium bromide template, 5 wt % MnO_x/CeSi and 5 wt % CuO_x/CeSi were obtained by precipitation of modifiers from salts in the presence of potassium carbonate. The catalytic efficiency in PROX-CO increases in the series CeSi > Mn/CeSi > Cu/CeSi (at 200°C the time-averaged CO conversion values are 5, 19 and 78%, CO₂ selectivity values are 100, 65 and 59%). Characterization by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, low-temperature nitrogen adsorption-desorption, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and temperature-programmed reduction with hydrogen demonstrated, that the presence of SiO₂ promotes the formation of highly dispersed and easily reduced CuO_x clusters in close contact with CeO₂ particles, uniformly distributed over CeSi, and containing Cu⁺ adsorption centers. The Mn/CeSi system is characterized by an uneven distribution of manganese on the surface, a low number of MnO_x-CeO₂ contacts, and a low reduction ability of MnO_x in the low-temperature range (50–100°C).

Keywords: PROX-CO, oxide catalysts, copper oxides, manganese oxides, ceria, silicon dioxide

FUNDING

This work was carried out within the framework of the of the state assignment AAAA-A21-121011990019-4 using equipment purchased through the Moscow State University Development Program (XPS).

УДК 544.43, 544.723

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕРЕОХИМИИ МИГРАЦИИ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ В 2-ВИНИЛНОРБОРНАНЕ НА ПОВЕРХНОСТИ ПАЛЛАДИЯ

© 2024 г. Р. С. Шамсиев^{a, *}, В. Р. Флид^a

^aФГБОУ ВО МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, просп. Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

*e-mail: shamsiev.r@gmail.com

Поступила в редакцию 30.08.2024 г.

После доработки 13.09.2024 г.

Принята к публикации 13.09.2024 г.

Методом DFT-PBE проведено квантово-химическое моделирование механизма изомеризации *эндо/экзо*-изомеров 2-винилнорборнана (VNB) в *Z/E*-изомеры 2-этилиден-норборнана (ENB). Для каждого варианта изомеризации рассмотрено два 4-х стадийных маршрута, включающие стадии адсорбции VNB, десорбции ENB, а также стадии отрыва и присоединения атома Н, последовательность которых зависит от типа маршрута. В “аллильном” маршруте сначала отщепляется атом Н, что приводит к формированию аллильного интермедиата (C₇H₁₀)·CHCH₂. В “этилиденовом” маршруте атом Н первоначально присоединяется к терминальному атому С, при этом формируется этилиденный интермедиат C₇H₁₁С·HCH₃. Согласно расчетам, из адсорбированного VNB с небольшим активационным барьером образуется прочно связывающийся с поверхностью аллильный интермедиат. Наблюдаемая энергия активации практически всех рассмотренных маршрутов определяется энергией этого интермедиата. При отсутствии водорода аллильные интермедиаты будут дезактивировать активные центры катализатора. Экспериментально наблюдаемая стереоселективность определяется термодинамическим фактором, а именно относительной разницей энергий Гиббса адсорбированных *эндо/экзо*-изомеров VNB* и десорбированных *Z/E*-изомеров ENB. Образующиеся *E*-ENB из *эндо*-VNB и *Z*-ENB из *экзо*-VNB имеют умеренную энергию адсорбции, и их десорбция оказывается термодинамически благоприятной.

Ключевые слова: миграция двойной связи, изомеризация, 2-винилнорборнан, 2-этилиденнорборнан, палладий, метод функционала плотности

DOI: 10.31857/S0453881124030047, EDN: RVTRIE

ВВЕДЕНИЕ

Способность 5-винил-2-норборнена (VNE) к изомеризации в 5-этилиден-2-норборнен (ENE) за счет миграции двойной связи известна более 50 лет [1, 2]. Фундаментальный и практический интерес к этим производным норборнена не ослабевает и в настоящее время, т.к. ENE является важным компонентом в производстве этилен-пропилен-диеновых каучуков. Одним из способов получения VNE – циклоприсоедине-

ние циклопентадиена или его димера к 1,3-бутадиену. При этом в смеси *эндо*- и *экзо*-VNE преобладает *эндо*-изомер [2, 3]. Основная доля VNE расходуется на синтез ENE при помощи каталитической изомеризации.

Изомеризация VNE в ENE может протекать с использованием различных гомогенных и гетерогенных каталитических систем [4–10]. В присутствии Fe(CO)₄ предполагается формирование π-комплекса VNE (координация по винильной группе) и последующий 1,3-водородный сдвиг через промежуточное образование аллильного интермедиата [5, 6]. “Аллильный” механизм изомеризации предпочтителен и для других гомогенных каталитических систем. На различных гетерогенных основных катализаторах [11–15] для разных степеней превращения VNE отмече-

Сокращения и обозначения: VNE – 5-винил-2-норборнен; ENE – 5-этилиден-2-норборнен; VNB – 2-винилнорборнан; ENB – 2-этилиденнорборнан; EtNB – этилнорборнан; DFT – теория функционала плотности; НБ – норборнано-вый фрагмент; КЧ – координационное число; М – мультиплетность; А – адсорбционная структура VNB; I – интермедиат; ПС – переходное состояние; ΔG[‡] – энергия Гиббса активации.

но постоянное соотношение *E/Z*-изомеров ENE при заданной температуре.

В случае катализаторов на основе металлов платиновой группы в условиях гидрирования миграция двойной связи наблюдается в промежуточных продуктах гидрирования VNE – *экзо-/эндо*-2-винилнорборнанах (VNB). Так, в присутствии Pd-катализатора, нанесенного на γ -Al₂O₃ (ПК-25), и в атмосфере H₂ изомеризация VNB в 2-этиленнорборнан (ENB) происходит практически количественно [16, 17]. Показано, что в отсутствие в реакционной системе водорода процесс изомеризации VNB в ENB полностью останавливается. Кинетические данные позволяют предположить, что *эндо*- и *экзо*-VNB изомеризуются в *E*- и *Z*-изомеры ENB соответственно. Ранее нами [16] методом теории функционала плотности (DFT) с использованием функционала PBE и псевдопотенциала SBK проведено моделирование изомеризации *экзо*-изомера VNB в ENB на поверхности кластера Pd₂₁(H)₂. Рассмотрено 2 возможных маршрута изомеризации. В одном из них (“этилиденный” маршрут) атом H сначала присоединяется к терминальному атому C винильной группы VNB, на следующей стадии отщепляется атом H норборнанового (НБ) фрагмента. Другой маршрут (“аллильный”) имеет обратную последовательность стадий и связан с образованием аллильного интермедиата. Вид энергетических профилей указывает на то, что в обоих случаях энергия активации ($\Delta E^\ddagger = 22.5$ ккал/моль) определяется разностью энергий десорбированного ENB и адсорбированного *экзо*-VNB. Ввиду некоторых ограничений использованной модели активного центра (недостаточный размер и наличие реберных и угловых атомов с пониженным координационным числом) не удалось однозначно объяснить необходимость наличия водорода в реакционной системе и причину стереоселективности изомеризации VNB в ENB. Понимание стереохимии процесса может не только способствовать развитию представлений о строении и функционировании активных центров катализаторов гидрирования, но и создать предпосылки для разработки новых эффективных технологий получения ENE.

Целью настоящей работы являлось изучение стереохимии миграции двойной связи в *эндо*- и *экзо*-изомерах VNB на поверхности палладия методами квантово-химического моделирования. В качестве поверхности моделировалась

грань Pd(111) как одна из наиболее распространенных граней наночастиц Pd [18].

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Квантово-химические расчеты проведены с помощью программы Priroda [19, 20] в рамках скалярно-релятивистского приближения метода DFT. Использован обменно-корреляционный функционал PBE [21] и полноэлектронные базисные наборы [22] L2 для атомов C и H, L11 для Pd. Схемы группирования орбиталей: Pd (23s19p13d3f)/[7s6p4d1f], C (12s8p3d2f)/[4s3p2d1f], H (7s3p2d)/[3s2p1d]. Данная методика ранее успешно применялась для моделирования гидрирования фенилацетилена [23] и стирола [24] на палладии.

Оптимизация геометрии минимумов и переходных состояний (ПС) выполнялась стандартными процедурами. Для всех структур оптимизацию проводили без ограничений по симметрии и без “замораживания” координат атомов Pd. Тип оптимизированных структур подтверждали частотным анализом: минимумы не содержали мнимых частот, а переходные состояния (ПС) – только 1 мнимую частоту. Энергия Гиббса рассчитана для 298 К.

В качестве модели поверхности Pd(111) был смоделирован 3-слойный плоский кластер Pd₇₀ (рис. 1а). Выбор этой модели обусловлен отсутствием деформации внешнего (активного) слоя при хемосорбции ненасыщенных молекул (VNB и ENB), при этом размер внешнего слоя достаточен, чтобы угловые и реберные атомы Pd₇₀, имеющие пониженное координационное число (КЧ = 6 и 7) по сравнению с атомами внешней грани (111) (КЧ = 9), не участвовали в адсорбции молекул реагентов, интермедиатов, продуктов или атомов H.

Для моделирования условий гидрирования модель активного центра содержала 4 адсорбированных атома H (рис. 1б). Мультиплетность (*M*) основного состояния Pd₇₀H₄ была принята за 17. Величина снижения энергии Pd₇₀H₄ от синглетного состояния до *M* = 17 равна 10.1 ккал/моль. Дальнейшее увеличение мультиплетности позволяет понизить энергию Pd₇₀H₄ не более чем на 0.1 ккал/моль, но сходимость итераций самосогласованного поля при этом резко ухудшается.

На примере адсорбционной структуры Pd₇₀(di- σ -*эндо*-VNB)H₄ определено, что состояние с *M* = 15 ниже по энергии (на 1.3 ккал/моль)

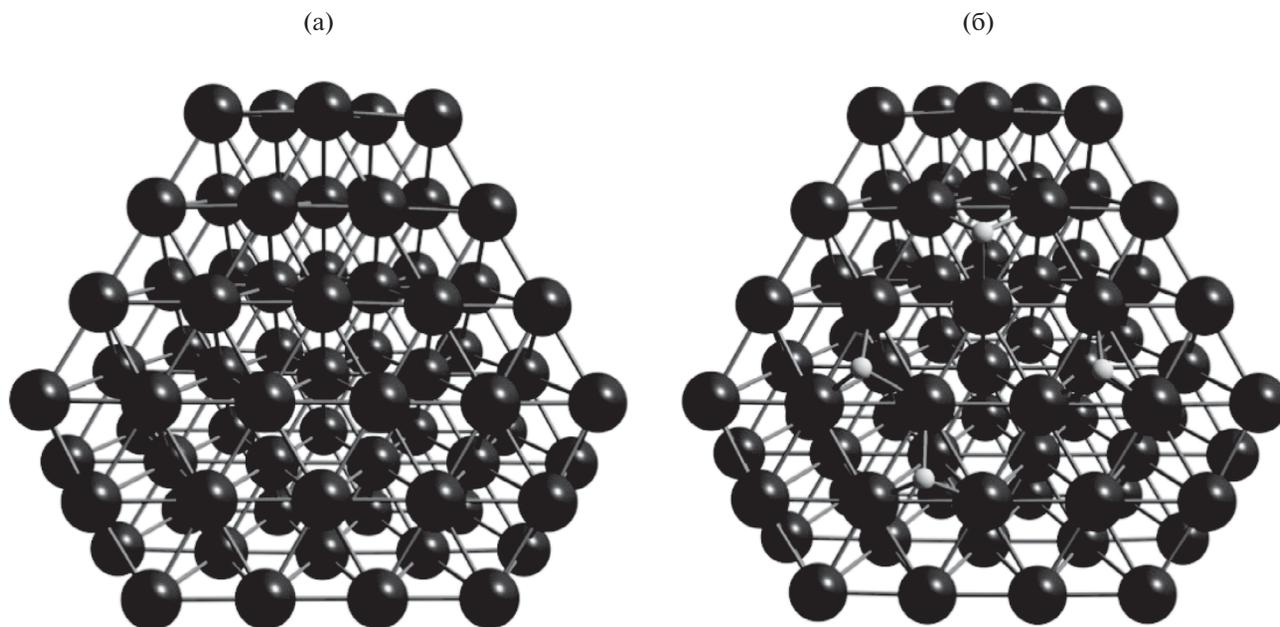


Рис. 1. Оптимизированные структуры Pd₇₀ (а) и Pd₇₀H₄ (б).

состояния с $M = 13$ и практически не отличается от энергии Pd₇₀(di- σ -эндо-VNB)H₄ с $M = 17$ (+0.03 ккал/моль). В связи с этим и по причинам улучшения сходимости расчетов выбор сделан в пользу $M = 15$ для всех переходных состояний и минимумов рассмотренного механизма изомеризации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительный анализ показывает, что структурные ограничения на образование как Z -, так и E -изомеров ENB из эндо-VNB отсутствуют. Аналогично, из экзо-VNB могут быть получены оба конфигурационных изомера ENB. Зависимость энергии свободных молекул эндо- и экзо-изомеров 2-винилнорборнана от диэдрального угла C3C2C8C9 (рис. 2) свидетельствует, что глобальный конформационный минимум в обоих случаях соответствует углу ~ 120 – 125° . В энергетически менее выгодных конформерах угол C3C2C8C9 равен ~ 5 – 9° , $\sim 220^\circ$ (только для эндо-VNB) и $\sim 240^\circ$ (для экзо-VNB). Активационные барьеры вращения винильной группы для изомеров VNB в свободном состоянии не превышают 7 ккал/моль (рис. 2), что допускает возможность образования как Z -, так и E -изомеров ENB. В адсорбированной молекуле VNB способность к изменению угла C3C2C8C9 сохраняется только у норборнанового (НБ) фрагмента, т.к. винильная группа прочно связана с атомами Pd. В связи с тем, что миграция двойной связи [16]

должна включать стадию переноса атома H (при C2) на металл, то НБ-фрагмент должен иметь такую ориентацию, чтобы атом H был направлен в сторону поверхности Pd (син-ориентация).

С учетом этого условия, накладываемого на адсорбционные структуры VNB, был рассмотрен механизм изомеризации эндо-VNB (схема 1) с маршрутами, отличающиеся последовательностью стадий присоединения и отрыва атома H. На схемах и рисунках исходные адсорбционные комплексы VNB обозначены как А, а интермедиаты маршрутов гидрирования – I. Маршруты A1 \rightarrow I1 \rightarrow E-VNB и A2 \rightarrow I3 \rightarrow Z-VNB инициируются отрывом атома водорода и формированием аллильных интермедиатов (C₇H₁₀)·CHCH₂ (I1 и I3). Присоединение на второй стадии водорода к терминальному атому C интермедиатов I1 и I3 приводит к образованию E- и Z-изомеров ENB соответственно. В маршрутах A1 \rightarrow I2 \rightarrow E-VNB и A2 \rightarrow I4 \rightarrow Z-VNB атом H сначала присоединяется к терминальному атому C с формированием интермедиатов с этилиденовой группой C₇H₁₁C·HCH₃ (I2 и I4). На второй стадии атом H отщепляется с появлением E- и Z-изомеров ENB соответственно. Рассмотренный механизм (схема 1) также включал стадии образования этилнорборнана (EtNB) из интермедиатов I2 и I4. В связи с тем, что атом H при C2 сохраняется при гидрировании VNB в EtNB, пространственное строение молекулы EtNB соответствует исходной молекуле VNB, т.е. из эндо-VNB

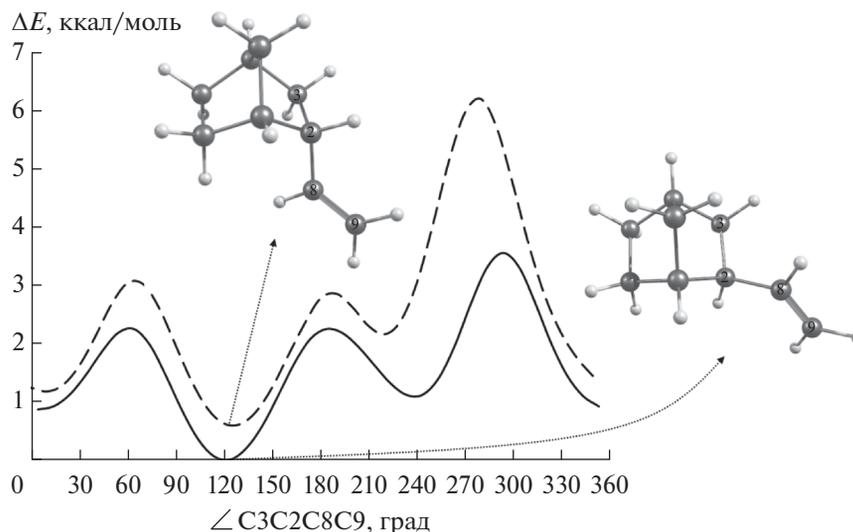


Рис. 2. Потенциальные кривые вращения винильной группы в *эндо*- (прерывистая линия) и *экзо*- (сплошная линия) изомерах 2-винилнорборнана.

может быть получен только *эндо*-EtNB. Адсорбционные структуры **A1** и **A2**, в которых винильная группа координирована на 2 атомах Pd по *di-σ* типу, отличаются величиной диэдрального угла C3C2C8C9. При этом структуры **A1** и **A2** не могут взаимопревращаться без десорбции, т.к. поворот НВ-фрагмента с $\sim 0^\circ$ до $\sim 180^\circ$ приведет к анти-ориентации атома Н при C2 по отношению к поверхности Pd.

Энергетические профили исследованных маршрутов несколько упрощены для лучшего понимания (рис. 3), т.к. не включают кинетически малозначимые стадии – миграцию атомов Н по поверхности Pd и образование слабо адсорбированных комплексов EtNB с Pd. Известно, что миграция водорода на палладию протекает достаточно быстро, поскольку характерные активационные барьеры не превышают 2 ккал/моль [25].

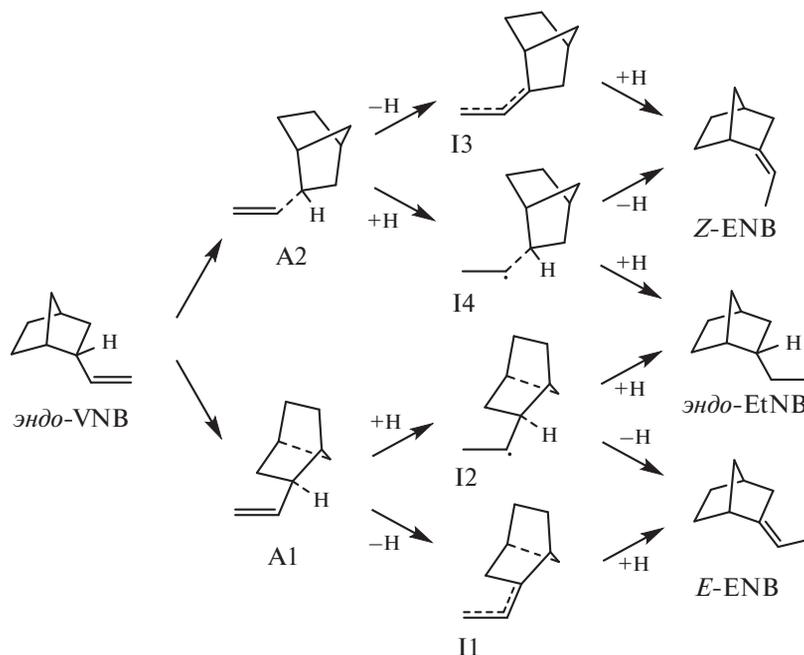


Схема 1. Превращения *эндо*-2-винилнорборнана и интермедиатов его изомеризации в (*Z/E*)-2-этилиденнорборнан на поверхности Pd.

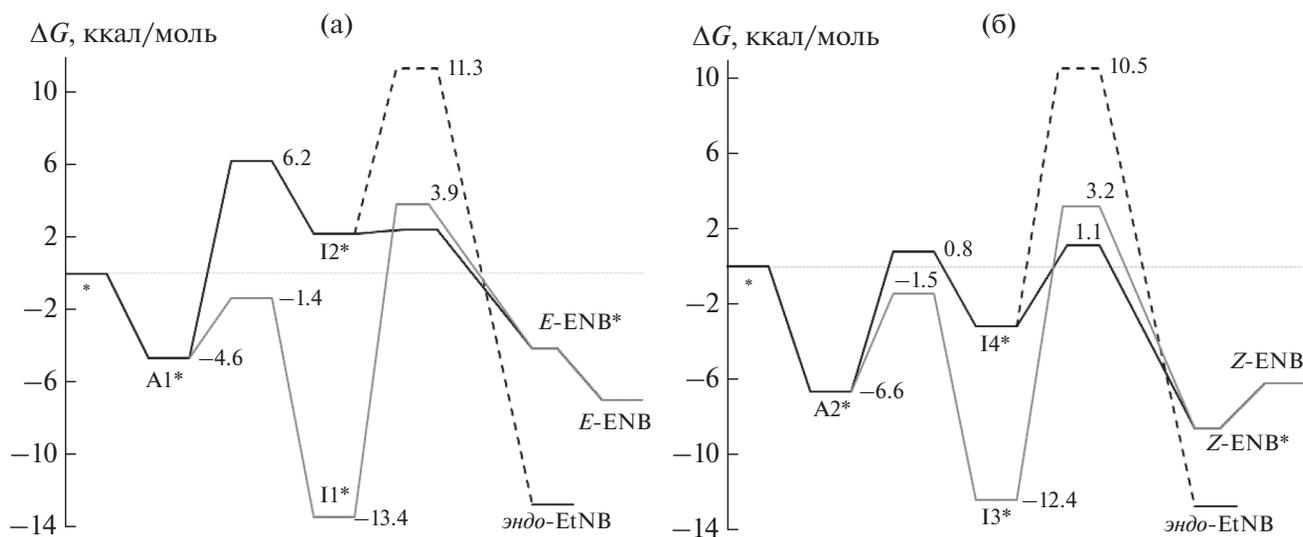


Рис. 3. Энергетические профили изомеризации *эндо*-2-винилнорборнана в *E*-2-этилиденнорборнан (а) и *Z*-2-этилиденнорборнан (б) на поверхности Pd(111) (* = Pd₇₀H₄).

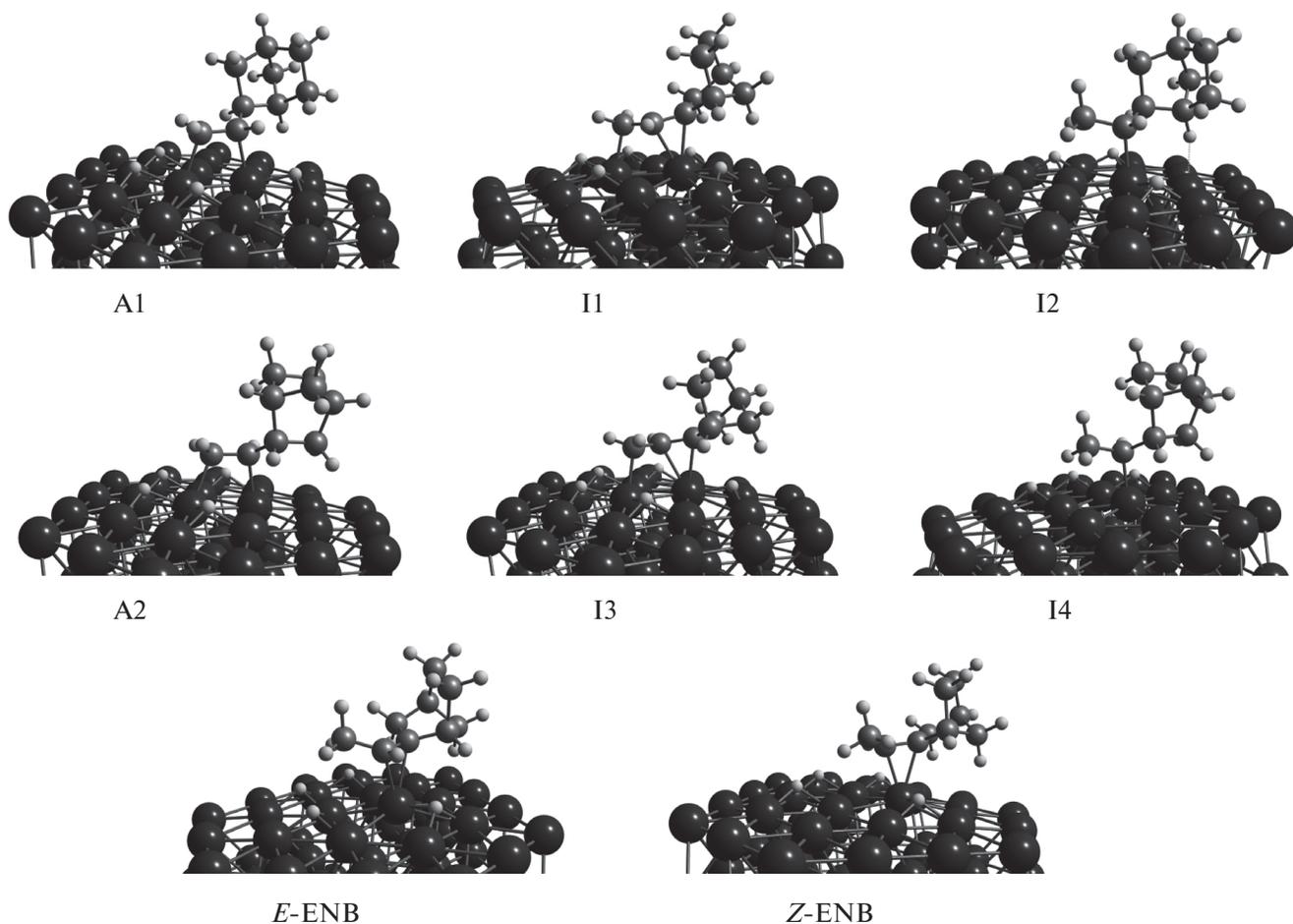


Рис. 4. Оптимизированные структуры адсорбционных структур и интермедиатов механизма изомеризации *эндо*-VNB в *E*-ENB и *Z*-ENB. Показана верхняя грань кластера Pd.

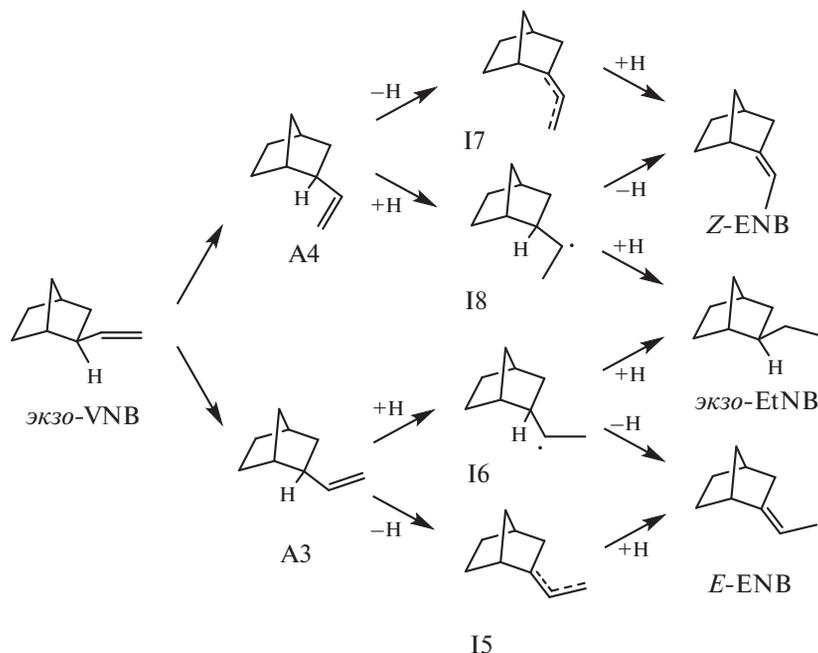


Схема 2. Превращения экзо-2-винилнорборнана и интермедиатов его изомеризации в (Z/E)-2-этилиденнорборнан на поверхности Pd(111).

Оптимизированные структуры интермедиатов приведены на рис. 4.

Можно отметить, что аллильные интермедиаты **I1** и **I3** соответствуют глубоким минимумам, а, значит, довольно прочно связаны с поверхностью. Их образование происходит с минимальными барьерами (6.0–8.1 ккал/моль), но для присоединения атома H к ним необходимо преодолеть барьеры в 15.6–17.3 ккал/моль. Маршруты, реализующиеся через этилиденные интермедиаты **I2** и **I4**, сопряжены с более высокими барьерами на первой стадии (7.4–10.8 ккал/моль), но вторая стадия протекает безбарьерно (**I2** → *E*-ENB, рис. 3а) или с незначительным барьером (5.3 ккал/моль, **I4** → *Z*-ENB, рис. 3б). В обоих случаях “аллильный” и “этилиденный” маршруты связаны общими интермедиатами **A1** и **A2** для образования *E*-ENB и *Z*-ENB соответственно. С учетом этого наблюдаемая энергия Гиббса активации при образовании *E*-ENB будет равна активационному барьеру второй стадии “аллильного” маршрута (17.3 ккал/моль). А в случае образования *Z*-ENB энергия активации (13.5 ккал/моль) будет определяться энергиями скорость-определяющих состояний – интермедиата **I3** и ПС второй стадии “этилиденного” маршрута **I4** → *Z*-ENB. Подробный анализ понятий скорость-определяющих состояний [26] и их связь с традиционным описанием кинетики сложных реакций приведен

в монографии О.Н. Темкина [27]. Таким образом, образование *Z*-ENB из *эндо*-VNB представляется кинетически более предпочтительным.

Также отметим, что стадия присоединения второго атома H к этилиденным интермедиатам **I2** и **I4** требует преодоления значительно больших активационных барьеров (24.7 и 22.9 ккал/моль, пунктирная линия, рис. 3а и 3б). Следовательно, доля EtNB, образуемого из этилиденных интермедиатов **I2** и **I4**, будет незначительна.

Аналогично исследованы “аллильные” (**A3** → **I5** → *E*-ENB, **A4** → **I7** → *Z*-ENB) и “этилиденные” (**A3** → **I6** → *E*-ENB, **A4** → **I8** → *Z*-ENB) маршруты механизма изомеризации *экзо*-VNB (схема 2). Их энергетические профили представлены на рис. 5, а оптимизированные структуры интермедиатов механизма приведены на рис. 6. Из рис. 5а следует, что отщепление атома H на первой стадии с появлением аллильного интермедиата **A3** → **I5** характеризуется большей энергией Гиббса активации по сравнению со стадией присоединения водорода **A3** → **I6**. В связи с этим влияние аллильного интермедиата **I5** и “аллильного” маршрута в целом на образование *E*-ENB из *экзо*-VNB не будет значительным. Определяющее влияние в этом случае имеет “этилиденный” маршрут ($\Delta G^\ddagger = 10.0$ ккал/моль). А при образовании *Z*-ENB из **A4** энергию Гиббса активации (11.9 ккал/моль) следует отсчитывать от

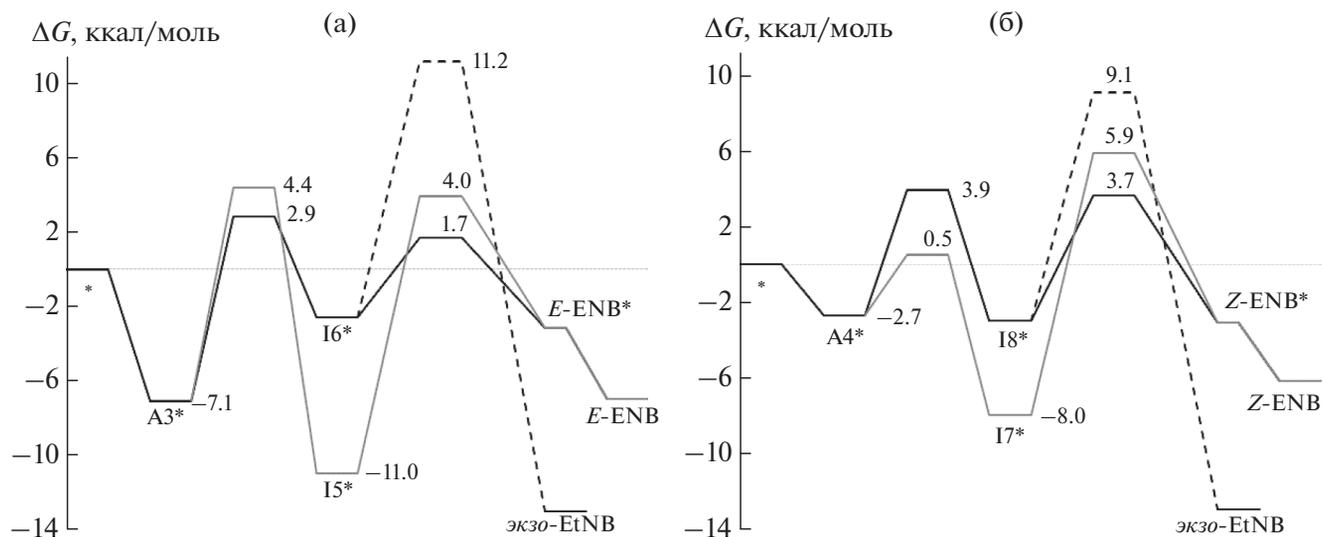


Рис. 5. Энергетические профили изомеризации *exo*-2-винилнорборнана в *E*-2-этилиденнорборнан (а) и *Z*-2-этилиденнорборнан (б) на поверхности Pd(111) (* = Pd₇₀H₄).

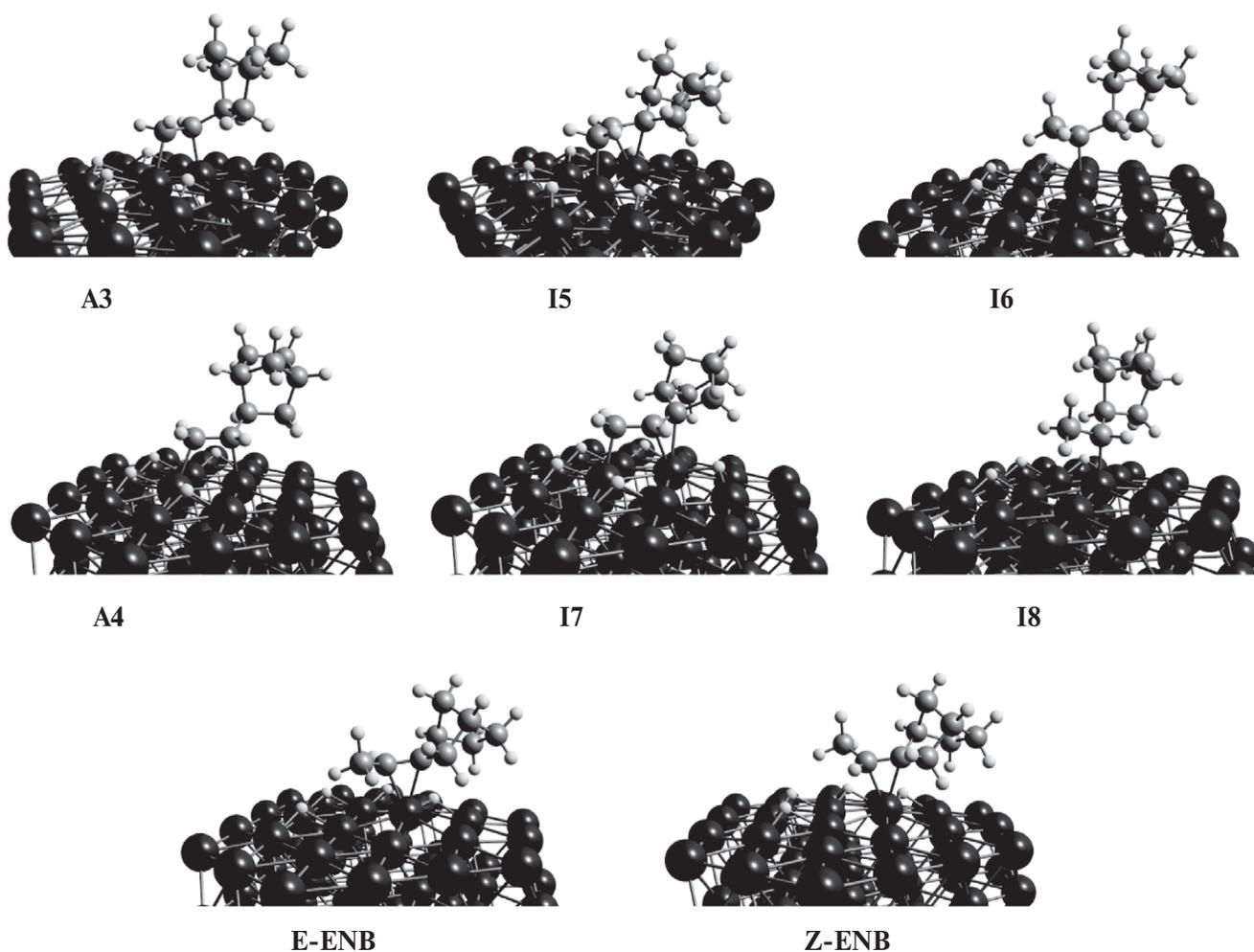


Рис. 6. Оптимизированные структуры адсорбционных структур и интермедиатов механизма изомеризации *exo*-VNB в *E*-ENB и *Z*-ENB. Показана верхняя грань кластера Pd.

уровня энергии аллильного интермедиата **I7** до энергии ПС первой (**A4** → **I8**) или второй (**I8** → **Z-ENB**) стадии (в виду того, что уровни энергии этих ПС практически совпадают). Как и в ранее рассмотренных маршрутах превращения *эндо*-VNB, формирование насыщенного EtNB из этилиденных интермедиатов **I6** и **I8** кинетически затруднительно.

Таким образом, кинетически предпочтительно превращение *экзо*-VNB в *E*-, а не в *Z*-изомер ENB. В таком случае квантово-химические расчеты противоречат гипотезе, выдвинутой на основе экспериментальных наблюдений [16, 17]. С другой стороны, полученные величины энергий Гиббса активации (10.0–17.3 ккал/моль) указывают на то, что эти превращения протекают очень быстро и между *экзо/эндо*-VNB и *Z/E*-ENB устанавливается равновесие. Тогда распределение между изомерами ENB будет определяться термодинамическим фактором, например, относительным адсорбционным взаимодействием *эндо/экзо*-изомеров VNB и *Z/E*-изомеров ENB с поверхностью Pd(111). Образующиеся *E*-изомер ENB из *эндо*-VNB (рис. 3а) и *Z*-изомер ENB из *экзо*-VNB (рис. 5б) имеют умеренную энергию адсорбции (от –8.2 до –8.5 ккал/моль), которая перекрывается возрастанием энтропии при их десорбции. При этом адсорбционные структуры **A1** и **A4** энергетически менее выгодны по сравнению с **A2** и **A4**. В результате энергия Гиббса превращений **A1** → *E*-ENB и **A4** → *Z*-ENB будет отрицательной (–2.4 ккал/моль (рис. 3а) и –3.5 ккал/моль (рис. 5б) соответственно), что благоприятствует выделению ENB в газовую фазу. В то же время превращения **A2** → *Z*-ENB и **A3** → *E*-ENB имеют слабopоложительную энергию Гиббса (0.4 ккал/моль (рис. 3б) и 0.1 ккал/моль (рис. 5а) соответственно). В подтверждение этой интерпретации расчеты свободных молекул *Z*-ENB и *E*-ENB показали, что энергия Гиббса *E*-изомера на 0.79 ккал/моль ниже. На основании сказанного соотношение между *Z*- и *E*-изомерами ENB можно оценить как 20.9 : 79.1, что очень близко к экспериментально наблюдаемому их распределению 30 : 70 в конечной смеси [16, 17].

На наблюдаемую энергию активации практически всех рассмотренных маршрутов изомеризации большое влияние оказывает энергия аллильного интермедиата $(C_7H_{10})\cdot CHCH_2$ (**I1**, **I3**, **I5** и **I7**). За счет своей ненасыщенности этот интермедиат прочно адсорбируется на поверхности Pd. Кроме того, стадия присоединения

атома Н к $(C_7H_{10})\cdot CHCH_2$ является медленной. Очевидно, что в условиях низкой концентрации поверхностного водорода аллильные интермедиаты будут дезактивировать активные центры катализатора, и процесс изомеризации остановится.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные детальные квантово-химические расчеты (DFT-PBE/L11_{Pd}/L2) механизма изомеризации *эндо/экзо*-изомеров VNB в *Z/E*-изомеры ENB позволили лучше понять стереохимию миграции двойной связи. Для каждого варианта изомеризации рассмотрено два 4-х стадийных маршрута, включающих стадии адсорбции VNB, десорбции ENB, а также отрыва и присоединения атома Н, последовательность которых зависит от типа маршрута. В “аллильном” маршруте сначала отщепляется атом Н, что приводит к формированию аллильного интермедиата $(C_7H_{10})\cdot CHCH_2$. В “этилиденном” маршруте на первом этапе атом Н присоединяется к терминальному атому С, при этом формируется этилиденный интермедиат $C_7H_{11}C\cdot HCH_3$. Также рассмотрены стадии образования 2-этилнорборнана из этилиденных интермедиатов.

Практически во всех вариантах изомеризации “этилиденный” маршрут имеет наименьшие активационные барьеры. В то же время из адсорбированного VNB с очень небольшой энергией Гиббса активации образуется аллильный интермедиат, который за счет своей ненасыщенности прочно адсорбируется на поверхности Pd. Поэтому на наблюдаемую энергию активации практически всех рассмотренных маршрутов изомеризации оказывает влияние энергия аллильного интермедиата. В отсутствие водорода аллильные интермедиаты будут дезактивировать активные центры катализатора.

Экспериментально наблюдаемую стереоселективность можно объяснить термодинамическим фактором, а именно относительной разницей энергий адсорбированных *эндо/экзо*-изомеров VNB* и *Z/E*-изомеров ENB. Образующиеся *E*-ENB из *эндо*-VNB и *Z*-ENB из *экзо*-VNB имеют умеренную энергию адсорбции (от –8.2 до –8.5 ккал/моль), которая перекрывается возрастанием энтропии при их десорбции. В результате энергия Гиббса десорбированных изомеров ENB оказывается ниже энергии адсорбированных изомеров VNB (от –2.4 до –3.5 ккал/моль).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-00123).

БЛАГОДАРНОСТИ

Квантово-химические расчеты проведены с использованием вычислительных ресурсов Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Беликова Н.А., Каргин В.А., Платэ А.Ф., Платэ Н.А., Тайц Г.С., Лямина И.Н.* // Нефтехимия. 1961. Т. 1. С. 218.
2. *Осокин Ю.Г.* // Нефтехимия. 2007. Т. 47. № 1. С. 3. (*Osokin Y.G.* // *Petrol. Chem.* 2007. V. 47. № 1. P. 1.)
3. *Шорунов С.В., Пискунова Е.С., Петров В.А., Быков В.И., Бермешев М.В.* // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 6. С. 712. (*Shorunov S.V., Piskunova E.S., Petrov V.A., Bykov V.I., Bermeshev M.V.* // *Petrol. Chem.* 2018. V. 58. № 12. P. 1056.)
4. *Ушаков Н.В.* // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. № 5. С. 631. (*Ushakov N.V.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. № 5. P. 728.)
5. *Осокин Ю.Г., Михайлов В.А., Zubovich И.А., Фельдблюм В.Ш.* // Докл. АН СССР. 1975. Т. 220. № 4. С. 851.
6. *Osokin Yu.G., Grinberg M.Yu., Feldblyum V.Sh., Yastinskii O.A., Plachtinskii V.V., Kofanov E.R., Ustinov V.A., Mironov G.S.* // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1978. V. 9. № 2. P. 189.
7. *Kovács J., Speier G., Markó L.* // *Acta Chim. Hung.* 1976. V. 88. P. 177.
8. *Ishii Y., Saitoh A., Hamanaka S., Ogawa M.* // *J. Jpn. Pet. Inst.* 1986. V. 29. P. 20.
9. *Suzukamo G., Fukao M., Minobe M.* // *J. Chem. Lett.* 1987. P. 585.
10. *Pillari S.M.* // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1994. V. 52. P. 35.
11. *Kabashima H., Tsuji H., Hattori H.* // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1996. V. 58. № 2. P. 255.
12. *Baba T., Endou T., Handa H., Ono Y.* // *J. Appl. Catal. A.* 1993. V. 97. P. L19.
13. *Cui C., Wang X., Ding Y.* // *Huagong Keji.* 1998. V. 6. № 4. P. 35.
14. *Ермакова А.И., Аншелес В.Р., Рыжих О.Н., Мирзоян Ж.А., Исмаилов Д.Г.* // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 6. С. 1450. (*Ermakova A.I., Ansheles V.R., Ryzhikh O.N., Mirzoyan Z.A., Ismailov D.G.* // *Kinet. Catal.* 1986. V. 27. P. 1259.)
15. *Дураков С.А., Егиазарян К.Т., Шамсиев Р.С., Флид В.Р.* // Тонкие хим. технологии. 2023. Т. 18. № 4. С. 355. (*Durakov S.A., Egiazaryan K.T., Shamsiev R.S., Flid V.R.* // *Tonk. Khim. Tekhnol.* 2023. V. 18. № 4. P. 355.)
16. *Замалютин В.В., Шамсиев Р.С., Флид В.Р.* // Изв. АН. Сер. хим. 2022. № 10. С. 2142. (*Zamalyutin V.V., Shamsiev R.S., Flid V.R.* // *Russ. Chem. Bull.* 2022. V. 71. № 10. P. 2142.)
17. *Замалютин В.В., Кацман Е.А., Рябов А.В., Скрябина А.Ю., Шпынева М.А., Данюшевский В.Я., Флид В.Р.* // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 2. С. 267. (*Zamalyutin V.V., Katsman E.A., Ryabov A.V., Skryabina A.Y., Shpinyova M.A., Danyushevsky V.Y., Flid V.R.* // *Kinet. Catal.* 2022. V. 63. № 2. P. 234.)
18. *Uzio D., Berhault G.* // *Catal. Rev. Sci. Eng.* 2010. V. 52. P. 106.
19. *Laikov D.N.* // *Chem. Phys. Lett.* 1997. V. 281. P. 151.
20. *Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 3. С. 804. (*Laikov D.N., Ustyniuk Yu.A.* // *Russ. Chem. Bull.* 2005. V. 54. № 3. P. 820.)
21. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865.
22. *Laikov D.N.* // *Chem. Phys. Lett.* 2005. V. 416. P. 116.
23. *Шамсиев Р.С., Данилов Ф.О., Морозова Т.А.* // Изв. АН. Сер. Хим. 2017. № 3. С. 401 (*Shamsiev R.S., Danilov F.O., Morozova T.A.* // *Russ. Chem. Bull.* 2017. V. 66. № 3. P. 401.)
24. *Шамсиев Р.С., Данилов Ф.О.* // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 3. С. 340. (*Shamsiev R.S., Danilov F.O.* // *Kinet. Catal.* 2018. V. 59. № 3. P. 333.)
25. *Шамсиев Р.С., Данилов Ф.О.* // Изв. АН. Сер. Хим. 2017. № 3. С. 395. (*Shamsiev R.S., Danilov F.O.* // *Russ. Chem. Bull.* 2017. V. 66. № 3. P. 395.)
26. *Kozuch S., Martin J.M.L.* // *ACS Catal.* 2011. V. 1. P. 246.
27. *Темкин О.Н.* О различных взаимосвязях кинетики и термодинамики. Saarbrücken: Lambert Acad. Publ., 2016. 119 p.

Quantum Chemical Study of the Stereochemistry of Double Bond Migration in 2-Vinylnorbornane on Palladium Surface

R. S. Shamsiev^{1, *}, V. R. Flid¹

¹Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA—Russian Technological University, 86 Vernadsky Ave., Moscow, 119571 Russia

*e-mail: shamsiev.r@gmail.com

Quantum-chemical modeling of the mechanism of isomerization of *endo/exo*-isomers of 2-vinylnorbornane (VNB) into *Z/E*-isomers of 2-ethylidene-norbornane (ENB) has been carried out using the DFT-PBE method. For each isomerization reaction, two 4-step routes including VNB adsorption, ENB desorption, and H atom detachment and attachment steps, the sequence of which depends on the type of route, have been considered. In the “allylic” route, the H atom is first cleaved off, leading to the formation of the allylic intermediate (C₇H₁₀)·CHCH₂. In the “ethylidene” route, the H atom is initially attached to the terminal C atom, forming the ethylidene intermediate C₇H₁₁C·HCH₃. According to calculations, an allyl intermediate is formed from adsorbed VNB with a small activation barrier, which binds strongly to the surface. The observed activation energy of almost all routes considered is determined by the energy of this intermediate. In the absence of hydrogen, the allylic intermediates will deactivate the active centers of the catalyst. The experimentally observed stereoselectivity is determined by a thermodynamic factor, namely the relative energy difference between the adsorbed *endo/exo*-isomers of VNB* and the desorbed *Z/E*-isomers of ENB. The formed *E*-ENB from *endo*-VNB and *Z*-ENB from *exo*-VNB have moderate adsorption energies and their desorption is found to be thermodynamically favorable.

Keywords: double bond migration, isomerization, 2-vinylnorbornane, 2-ethylidenenorbornane, palladium, density functional theory

УДК 544.478.6, 544.476.2

КИНЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ДЕЗАКТИВАЦИИ НАНЕСЕННОГО НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА СУЛЬФИДОМ НАТРИЯ

© 2024 г. Ю. Е. Романенко^a, *, А. В. Афинеевский^a, Д. А. Прозоров^a, Н. Е. Гордина^a

^aФГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический университет,
пр. Шереметевский, 7, Иваново, 153000 Россия

*e-mail: Romanenko@isuct.ru

Поступила в редакцию 23.08.2024 г.

После доработки 09.09.2024 г.

Принята к публикации 10.09.2024 г.

Изучена кинетика реакции жидкофазного гидрирования акрилата натрия. В качестве катализатора использовали Ni/SiO₂ с различным количеством нанесенного никеля, а также образцы с контролируемой частичной дезактивацией поверхности сульфид-ионом. Предложен метод для определения количества восстановленного металла на поверхности катализатора и количества каталитического яда, необходимого для дезактивирования активных центров. Измерены скорости реакции гидрирования, активность. Проведено моделирование кинетики, получены константы скорости гидрирования, адсорбции и десорбции водорода. Оценено количество активных центров, а также их соотношение с атомами металла, находящегося на поверхности катализатора.

Ключевые слова: нанесенный никелевый катализатор, каталитический яд, активные центры катализатора, блокирование активных центров

DOI: 10.31857/S0453881124030053, **EDN:** RVSJOA

ВВЕДЕНИЕ

Активность и селективность катализаторов жидкофазного гидрирования во многом определяются состоянием (энергией связи, количеством, распределением, доступностью и др.) адсорбированного водорода на поверхности [1–4]. В работах [5–7] предложено использование метода региональных скоростей для оценки реакционной способности адсорбированного водорода. Согласно этому методу, общая скорость реакции равна сумме скоростей на разных типах активных центров поверхности.

Исследование кинетики процесса при различных внешних условиях позволяет описать закономерности процессов гидрирования. Вместе с этим информация о доле активной поверхности металла-катализатора от общей поверхности дает возможность оценить реакционную способность водорода и предсказать поведение катализатора при изменении изученных внешних факторов. Для целенаправленного изменения количества адсорбированного водорода, смеще-

ния адсорбционного равновесия на поверхности катализатора и создания оптимальных каталитических систем с заданными параметрами активности и селективности авторы [1, 5] предложили метод, который предусматривает контролируемую частичную дезактивацию гетерогенного катализатора. Для его применения необходимо соблюдение ряда условий выбора дезактивирующего агента (каталитического яда), который:

– должен необратимо взаимодействовать с активными центрами катализатора, что позволит однозначно характеризовать поверхностные концентрации индивидуальных форм адсорбированного водорода;

– не должен существенно менять химический состав катализатора (его действие должно ограничиваться изменением числа и концентрации активных центров на поверхности);

– не должен влиять на кинетические параметры процесса гидрирования через изменение свойств растворителя.

Авторами работ [1, 4, 5, 8] был изучен скелетный никелевый катализатор, который обладает рядом недостатков для подобных исследований. Один из них состоит в том, что при дезактива-

Сокращения и обозначения: Ni/SiO₂ – никель, нанесенный на силикагель, РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, ЭДА – энергодисперсионный анализ.

ции каталитическим ядом количество активных центров может возрастать [8]. Этого можно избежать, используя нанесенные катализаторы. Достоинством использования нанесенных катализаторов для подобных исследований также является контроль процентного содержания нанесенного металла. Таким образом, можно сравнивать активные и частично дезактивированные катализаторы с сопоставимым количеством активных центров.

Целью настоящей работы было изучение кинетики жидкофазного гидрирования акрилата натрия и влияния каталитического яда на блокировку активных центров катализатора Ni/SiO₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализатор

В качестве катализатора гидрирования были выбраны образцы Ni/SiO₂ с различным количеством нанесенного никеля. В работе были исследованы шесть катализаторов с разным содержанием нанесенного на силикагель никеля согласно [9]. В 15 мл водного раствора нитрата никеля с концентрациями 50.13, 37.17, 34.64, 20.97, 15.75 и 10.39 мас. % вносили 1 г силикагеля марки Л 5/40 мкм (SiO₂) и осуществляли его пропитку при перемешивании на магнитной мешалке с частотой 1 Гц в течение 4 ч при температуре 30°C. Пропитанный силикагель (носитель) отделяли от раствора фильтрованием на фильтре Шотта, сушили при 80°C в течение 2 ч и далее прокаливали при 470°C до прекращения выделения оксида азота (2 ч ± 30 мин). Перед проведением кинетического эксперимента катализатор восстанавливали в трубчатой печи при 470°C (скорость нагрева – 4°C/мин, выдержка при 470°C – 15 мин). Полученные образцы далее обозначены как Ni_X/SiO₂, где X – массовое содержание Ni в катализаторе.

Частичная дезактивация катализатора

Одними из наиболее часто встречаемых каталитических ядов являются серосодержащие вещества [1, 10]. Поэтому в качестве каталитического яда был выбран сульфид натрия. Контролируемую дезактивацию катализатора выполняли по методике, разработанной ранее [5]. Для этого перед кинетическим опытом добавляли в реактор точно отмеренное количество 0.025 М раствора сульфида натрия: 0.1–0.3 мл на 100 мл жидкой фазы. Водородный показатель раствора соответствовал показателю реакционной среды.

Процесс дезактивации проходил в режиме титрования в атмосфере водорода при интенсивном перемешивании жидкой фазы.

Количество вводимого сульфида выбиралось так, чтобы снизить активность катализатора незначительно, но больше, чем составляет погрешность кинетического эксперимента (10–15%). Таким образом, для каждого катализатора было получено по четыре образца, обработанных разным количеством сульфида.

Кинетический эксперимент

Для изучения процесса гидрирования был выбран акрилат натрия. Производные акриловой кислоты удобно использовать в качестве модельных соединений, так как данное вещество взаимодействует с водородом в стехиометрии 1 : 1 без образования побочных и промежуточных продуктов, регистрируемых в жидкой фазе [11, 12]. Гидрирование проводили статическим методом в герметизированной системе с контролируемым поступлением газообразного водорода. Реактор объемом 400 мл термостатировали при 30°C. Реакционную смесь перемешивали со скоростью вращения мешалки 3600 об/мин, что позволяло исключить влияние внешнего массопереноса на результаты эксперимента. В процессе реакции измеряли объем поглощенного водорода. Таким образом, были получены первичные экспериментальные данные – зависимость количества поглощенного водорода от времени реакции.

Физико-химические методы анализа

Элементный состав приготовленных образцов определяли с помощью энергодисперсионного анализа (ЭДА) на приборе NanoAnalysis (“Oxford Instruments”, Великобритания). Так как для синтеза катализатора использовали силикагель, максимум распределения размера частиц которого приходится на 5 мкм, а глубина формирования сигнала для ЭДА для силикагеля составляет тоже около 5 мкм, то с небольшим допущением можно считать, что полученные данные описывают состав всей гранулы нанесенного катализатора.

Состава и степень окисления элементов на поверхности частицы находили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Фотоэлектронные спектры были зарегистрированы с предварительно дегазированных в вакууме образцов с помощью модернизированного электронного спектрометра ЭС-2403 (СКБ АП РАН, Россия), оснащенного анализатором энер-

гии PNOIBOS 100-5MCD (“Specs GmbH”, Германия) и рентгеновским источником $MgK_{\alpha}/AlK_{\alpha}$ XR-50 (“Specs GmbH”, Германия).

Для измерения величин удельной площади поверхности использовали низкотемпературную адсорбцию азота на приборе Сорби-MS (ЗАО “МЕТА”, Россия) по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ).

Определение общего количества восстановленного металла осуществляли с помощью соляной кислоты. После восстановления катализатор в проточном реакторе продували аргоном со скоростью потока газа 20 ± 5 см³/мин при температуре 600°C для удаления сорбированного водорода [13]. Реактор охлаждали до 25°C. Далее во избежание контакта катализатора с воздухом его переносили под слоем воды в герметизируемый стеклянный реактор и термостатировали при 25°C. К реактору подключали систему измерительных бюреток для определения объема газа в системе, а также подачу аргона для вытеснения воздуха из системы. После вытеснения воздуха из системы выключали подачу аргона, вводили в систему термостатированный раствор HCl известного объема, включали перешивание и измеряли количество выделившегося газа. Метод основан на том, что при окислении восстановленного металла соляной кислотой будет выделяться молекулярный водород, объем которого можно измерить, и вычислить начальное количество восстановленного металла.

Полноту взаимодействия сульфида натрия с катализатором контролировали через измерение концентрации ионов S²⁻ в гидрогенизате на потенциометрической установке при темпе-

ратуре 298 К с помощью индикаторного ионоселективного электрода, в качестве которого применяли насыщенный хлорсеребряный электрод марки ЭВЛ 1МЗ. Изменения ЭДС электродной системы регистрировали с помощью измерительного преобразователя МУЛЬГИТЕСТ ИПЛ-311 (Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для анализа и выбора наиболее подходящей кинетической модели необходимо знать количественное соотношение всех реактантов, в том числе количество активных центров поверхности. Существует достаточно много подходов к нахождению числа последних, однако в основном они ориентированы на измерение в газовой фазе [14–16] и существенно отличаются результатов, полученных в жидкой фазе. Так как основу активных центров в случае металлических нанесенных катализаторов гидрирования составляет восстановленный металл, его количество измеряли растворением в кислоте. Количество металла на поверхности находили по данным РФЭС. В качестве примера на рис. 1 приведен РФЭ-спектр образца Ni_{27.6}/SiO₂ с максимальным содержанием (27.6 мас. %) никеля.

В табл. 1 сведены данные по общему количеству нанесенного металла (никель во всех степенях окисления по данным ЭДА) в зависимости от концентрации использованного раствора нитрата никеля, а также общее содержание никеля на поверхности носителя (по данным РФЭС). Для каждого катализатора была выполнена серия экспериментов по гидрированию равных порций акрилата натрия на свежем образце

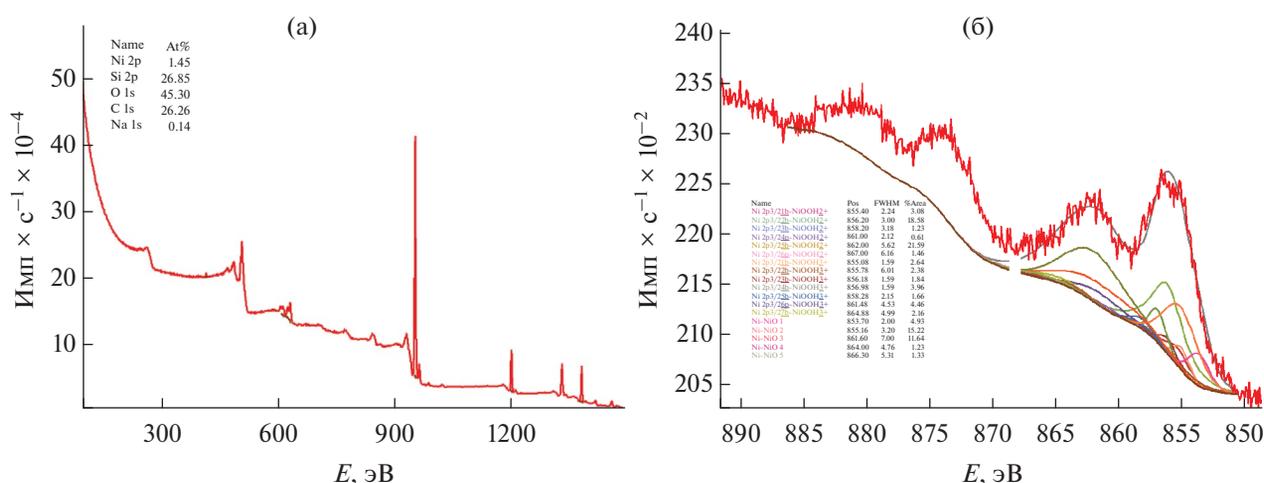


Рис. 1. Обзорный РФЭ-спектр (а) и РФЭ-спектр высокого разрешения подуровня Ni2p (б) образца Ni_{27.6}/SiO₂.

Таблица 1. Состав катализаторов Ni/SiO₂

Образец	Концентрация раствора Ni(NO ₃) ₂ , мас. %	Содержание Ni, мас. %			
		ЭДА ^а	HCl ^б	Ni _{2p} ^в	Ni _{0r}
Ni _{27.6} /SiO ₂	50.13	27.59	11	5.44	1.63
Ni _{20.5} /SiO ₂	37.17	20.50	9	4.25	1.27
Ni _{18.8} /SiO ₂	34.64	18.75	7	3.59	1.08
Ni _{10.5} /SiO ₂	20.97	10.46	5	2.27	0.681
Ni _{9.1} /SiO ₂	15.75	9.09	4	1.88	0.566
Ni _{6.1} /SiO ₂	10.39	6.07	0.6	0.75	0.225

^аПо данным ЭДА (общее количество).

^бПо результатам растворения в соляной кислоте.

^вПо данным РФЭС все формы никеля.

^гПо данным РФЭС только восстановленные формы никеля.

и при различных степенях его отравления. На рис. 2 в качестве примера представлены результаты исследования каталитических свойств образца Ni_{27.6}/SiO₂ при различных количествах введенного сульфида натрия. На основании полученных экспериментальных данных были

рассчитаны значения активности катализаторов (A , см³H₂ мин⁻¹ гNi⁻¹) как скорость гидрирования в начальный момент времени.

В работах [1, 10] был предложен способ оценки количества каталитического яда, которое полностью дезактивирует все активные центры

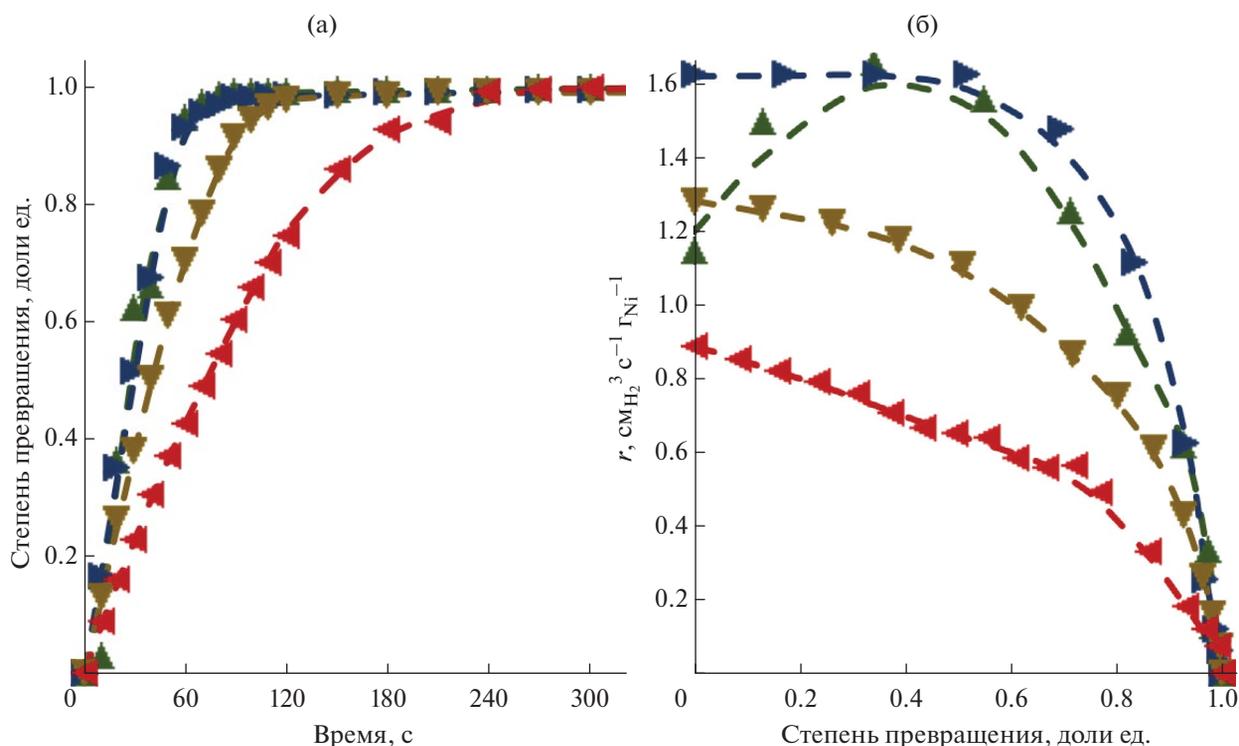


Рис. 2. Зависимости степени превращения от времени реакции (а) и скорости поглощения водорода из газовой фазы от степени его превращения (б) для образца катализатора Ni_{27.6}/SiO₂ с различным содержанием сульфида, ммоль_{Na₂S}/гNi: ▲ — 0, ► — 0.036, ▼ — 0.109, ◄ — 0.217.

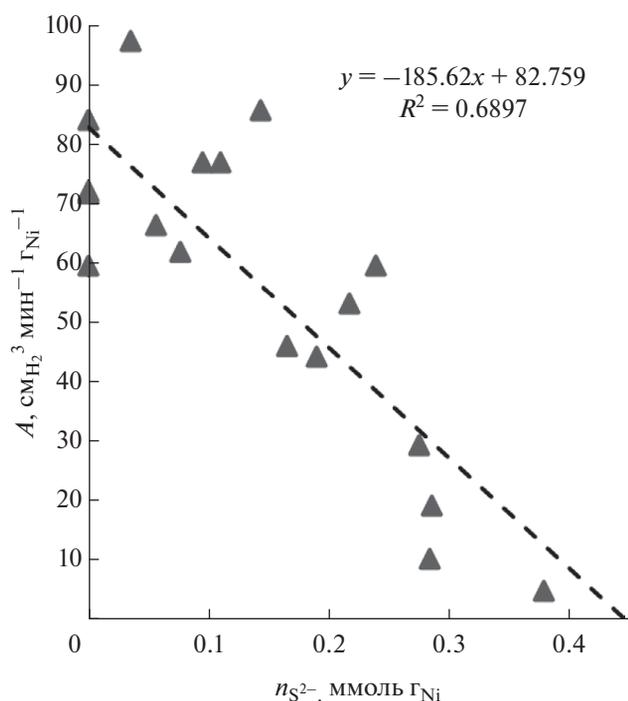


Рис. 3. Влияние количества добавленного сульфида на активность исследованных катализаторов.

катализатора. Для этого необходимо получить зависимость вида $A = f(n_{\text{кат.яд}})$, где $n_{\text{кат.яд}}$ – количество каталитического яда, приходящееся на один грамм металла, и экстраполировать ее на область, где активность принимает значение ноль. На рис. 3 приведено графическое отображение полученной зависимости для всех проведенных кинетических экспериментов.

На основании этих данных установлено, что для полной дезактивации всех активных центров необходимо ввести в систему 0.446 ммоль сульфида натрия на один грамм никеля (табл. 1, столбец 3). Отсюда следует, что один атом сульфида блокирует 2.3 ± 1.2 атома восстановленного никеля на поверхности катализатора (табл. 1, столбец 4), что в пределах погрешности соответствует стехиометрии: Ni–S–Ni. Однако точность такого метода слишком низкая ($R^2 = 0.69$). Моделирование кинетики позволит уточнить количество активных центров, которые блокируются одним атомом серы, а также определить константы скорости отдельных стадий.

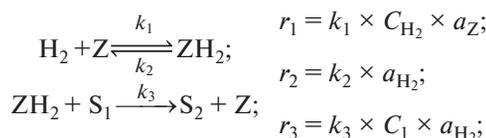
При моделировании кинетики гидрирования акрилата натрия были приняты следующие допущения:

– водород обратимо адсорбируется на активных центрах поверхности катализатора;

– за счет интенсивного перемешивания и поддержания постоянного давления (атмосферного) концентрация водорода в растворе поддерживается постоянной и равной растворимости при данных температуре и давлении;

– акрилат натрия вступает в реакцию из жидкой фазы, то есть реализуется механизм Ридила-Или.

Предлагаемая схема превращений:



где H_2 – растворенный водород; Z – свободные активные центры поверхности катализатора (занятые растворителем); ZH_2 – активные центры, занятые водородом; S_1 – исходный акрилат; S_2 – продукт реакции, пропионат; C_1 и C_{H_2} – концентрации акрилата и водорода соответственно, моль/л; a_{Z} и a_{H_2} – количество активных центров катализатора, занятых растворителем и водородом соответственно, моль/ Γ_{Ni} .

Общее количество активных центров a_{∞} (моль/ Γ_{Ni}) при введении сульфида уменьшается, что учитывается с помощью формулы материального баланса:

$$a_{\infty} - f \times n_{\text{S}} = a_{\text{H}_2} + a_{\text{Z}},$$

где n_{S} – количество введенного сульфида, моль; f – число активных центров, которые блокируются одним атомом серы.

В работе [17] было измерено количество реакционноспособного водорода на поверхности исследуемых образцов, которое составило 0.47 и 0.35 $\text{см}^3 \text{H}_2 / \Gamma_{\text{кат}}$ для катализаторов, содержащих 9 и 4 мас. % активного металла соответственно (табл. 1, столбец 4). По этим данным было найдено отношение количества водорода к массе нанесенного металла (табл. 1, столбец 3), равное $(7.61 \div 0.01) \times 10^{-5}$ моль $\text{H}_2 / \Gamma_{\text{Ni}}$, с помощью которого можно рассчитать a_{H_2} для каждого образца катализатора.

Так как в настоящей работе варьировали в том числе константу равновесия адсорбции водорода $K = k_1/k_2$, общее количество активных центров катализатора до травления было выражено из уравнения Ленгмюра:

$$a_{\infty} = a_{\text{H}_2} \times \left(1 + \frac{1}{K \times C_{\text{H}_2}} \right).$$

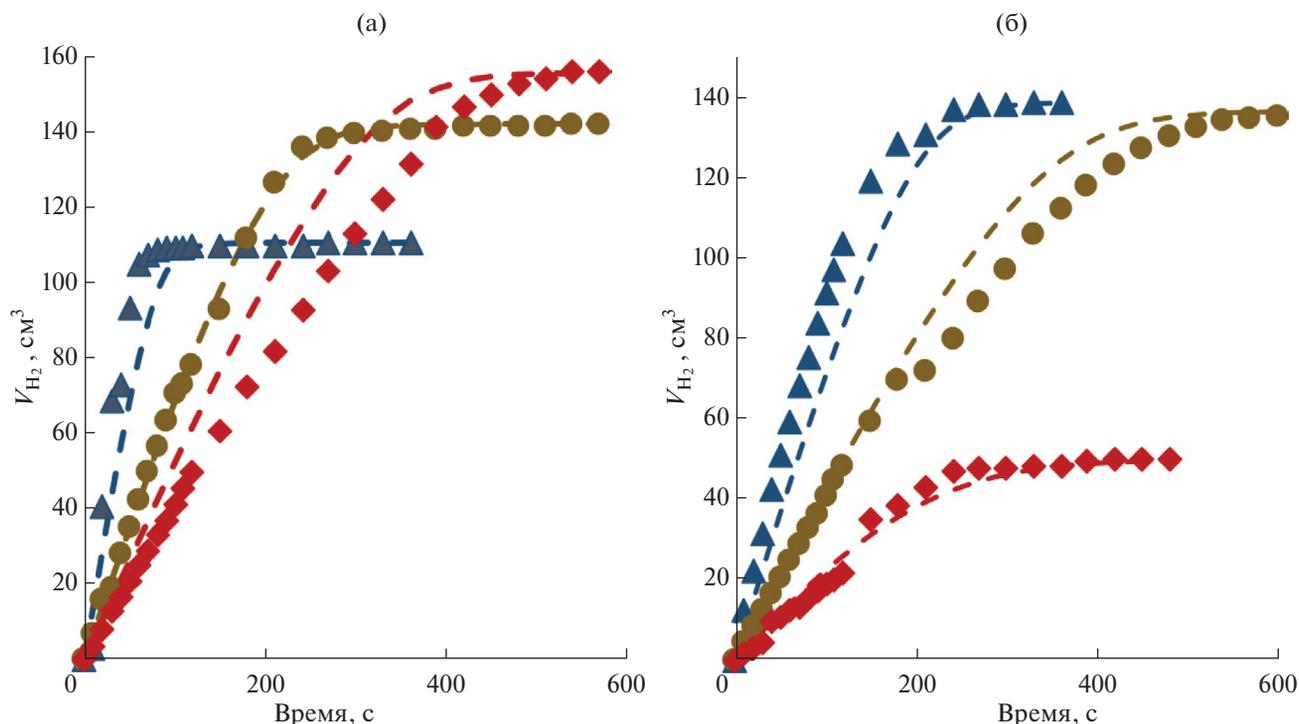


Рис. 4. Кинетические кривые поглощения водорода из газовой фазы для недеактивированных (а) и частично дезактивированных (б) катализаторов с содержанием никеля 27.6 (▲), 20.5 (•) и 9.1 мас. % (◆); точки – эксперимент, линии – расчет.

На первой стадии моделировали кинетику реакции гидрирования акрилата натрия на нанесенном никелевом катализаторе до введения сульфида. В качестве начальных приближений была взята константа скорости адсорбции водорода (k_1) для скелетного никеля [18], равная $0.03 \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Соответствие модельных расчетов экспериментальным данным оценивали путем нахождения среднего квадратичного отклонения соответствующих величин. Результаты моделирования кинетики реакции гидрирования акрилата натрия в сравнении с экспериментом в присутствии катализаторов до и после травления приведены на рис. 4.

Наибольшую чувствительность модель показала к константе скорости адсорбции водорода $k_1 = 0.78 \pm 0.02 \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$, которая на порядок превышает аналогичную величину для скелетного никелевого катализатора ($0.03 \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$) из работы [18]. Это может свидетельствовать о большей доступности поверхности нанесенного металла по сравнению со скелетным никелем. Значение константы равновесия адсорбции водорода $K = k_1/k_2 = 4.0 \pm 0.4 \text{ м}^3/\text{моль}$ в пределах погрешности сопоставимо с литературными данными для скелетного никеля. Константа скорости гидрирования акрилата натрия составляет $k_3 = 0.072 \pm 0.005 \text{ кг}_{\text{Ni}} \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

На второй стадии был изучен механизм травления катализатора. Предполагалось, что каждый атом серы блокирует f активных центров поверхности, снижая общее их количество (a_∞). На этом этапе при моделировании варьировали только величину f , а для констант скорости использовали значения, полученные на первом этапе. Результаты моделирования кинетики реакции гидрирования акрилата натрия в сравнении с экспериментом на катализаторах после травления приведены на рис. 4б. Рассчитанный критерий Фишера для степени значимости, равный 0.05, свидетельствует, что модель адекватно описывает имеющийся набор экспериментальных данных.

Наилучшая сходимость опытных и расчетных количеств поглощенного водорода была достигнута при $f = 4.07 \pm 0.08$, то есть в случае, когда 4 активных центра поверхности катализатора блокируются одной молекулой введенного сульфида. Учитывая, что, согласно полученному выше соотношению, ~ 2 поверхностных атома восстановленного никеля блокируются одним введенным атомом серы, можно предположить, что каждый поверхностный атом никеля представляет собой два активных центра адсорбции водорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено исследование кинетики гидрирования акрилата натрия на Ni/SiO₂ с различным содержанием никеля в условиях контролируемой частичной дезактивации. По снижению активности образцов определено число восстановленных атомов никеля на поверхности катализатора, блокируемых одним атомом серы, которое составило 2.3 ± 1.2 .

В результате проведенного кинетического моделирования получены константы скорости отдельных стадий: адсорбции водорода ($k_1 = 0.78 \pm 0.02 \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$) и гидрирования акрилата натрия ($k_3 = 0.072 \pm 0.005 \text{ кг}_{\text{Ni}} \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$), а также константа равновесия адсорбции водорода ($K = 4.0 \pm 0.4 \text{ м}^3/\text{моль}$). Сравнение найденной константы скорости адсорбции водорода с таковой для скелетного катализатора позволило сделать вывод, что адсорбция водорода на нанесенном катализаторе протекает существенно быстрее, чем на массивном. Эти данные в дальнейшем могут быть использованы при описании более сложных процессов каталитического гидрирования на поверхности нанесенных никелевых катализаторов.

Также при моделировании определено, что один атом серы блокирует 4.07 ± 0.08 активных центра, способных адсорбировать водород. Сделано предположение о том, что поверхностные атомы восстановленного никеля могут содержать до двух активных центров по отношению к водороду.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00362, <https://rscf.ru/project/24-23-00362/>

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Afineevskii A.V., Prozorov D.A., Knyazev A.V., Osadchaya T.Y.* // ChemistrySelect. 2020. V. 5. № 3. P. 1007. DOI: 10.1002/slct.201903608
2. *Singh U.K., Vannice M.A.* // Appl. Catal. A: Gen. 2001. V. 213. № 1. P. 1. DOI: 10.1016/S0926-860X(00)00885-1
3. *Herron J.A., Tonelli S., Mavrikakis M.* // Surf. Sci. 2012. V. 606. № 21–22. P. 1670. DOI: 10.1016/j.susc.2012.07.003
4. *Ceyer S.T.* // Acc. Chem. Res. 2001. V. 34. № 9. P. 737. DOI: 10.1021/ar970030f
5. *Прозоров Д.А., Лукин М.В., Улитин М.В.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 2. С. 125.
6. *Li J., Liu G., Long X., Gao G., Wu J., Li F.* // J. Catal. 2017. V. 355. P. 53. DOI: 10.1016/j.jcat.2017.09.007
7. *Teschner D., Révay Z., Borsodi J., Hävecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R., Milroy D., Jackson S.D., Torres D., Sautet P.* // Angew. Chem. 2008. V. 120. № 48. P. 9414. DOI: 10.1002/ange.200802134
8. *Afineevskii A.V., Prozorov D.A., Osadchaya T.Y., Gordina N.E.* // Fine Chem. Technol. 2023. V. 18. № 4. P. 341. DOI: 10.32362/2410-6593-2023-18-4-341-354
9. Патент РФ 2604093 C1, 2016.
10. *Bartholomew C.H.* // Appl. Catal. A: Gen. 2001. V. 212. № 1–2. P. 17. DOI: 10.1016/S0926-860X(00)00843-7
11. *Knapik A., Drelinkiewicz A., Szalaniec M., Makowski W., Waksmundzka-Góra A., Bukowska A., Bukowski W., Noworól J.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2008. V. 279. № 1. P. 47. DOI: 10.1016/j.molcata.2007.09.018
12. *Etayo P., Vidal-Ferran A.* // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 2. P. 728. DOI: 10.1039/C2CS35410A
13. *Boudjahem A.G., Monteverdi S., Mercy M., Ghanbaja D., Bettahar M.M.* // Catal. Lett. 2002. V. 84. P. 115. DOI: 10.1023/A:1021093005287
14. *Vogt C., Weckhuysen B.M.* // Nature Rev. Chem. 2022. V. 6. № 2. P. 89. DOI: 10.1038/s41570-021-00340-y
15. *Samokhvalov A., Tatarchuk B.J.* // Catal. Rev. 2010. V. 52. № 3. P. 381. DOI: 10.1080/01614940.2010.498749
16. *Nørskov J.K., Bligaard T., Hvolbæk B., Abild-Pedersen F., Chorkendorff I., Christensen C.H.* // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. № 10. P. 2163. DOI: 10.1039/b800260f
17. *Сухачев Я.П., Проzorov Д.А., Афинеевский А.В., Чельшева М.Д., Никитин К.А., Жилин М.А.* // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2018. № 3. С. 89.
18. *Меркин А.А., Романенко Ю.Е., Лефедова О.В.* // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2014. Т. 57. № 8. С. 93. DOI: 10.7868/S0044453714080263

Kinetic Description of Deactivation of a Supplied Nickel Catalyst by Sodium Sulphide

Yu. E. Romanenko^{1, *}, A. V. Afineevskii¹, D. A. Prozorov¹, N. E. Gordina¹

¹*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153000 Russia*

**e-mail: Romanenko@isuct.ru*

The kinetics of reactions of liquid-phase hydrogenation of sodium acrylate on catalysts has been studied. Ni/SiO₂ with different amounts of deposited nickel were used as a catalyst, as well as samples with controlled partial deactivation of the surface by sulfide ion. Approaches to determining the amount of reduced metal on the catalyst surface and the amount of catalytic poison required to deactivate active centers are shown. Hydrogenation reaction rates and activity were measured. Kinetics were modeled, and rate constants of hydrogenation, adsorption, and desorption of hydrogen were obtained. The number of active centers and their ratio to metal atoms located on the catalyst surface were estimated.

Keywords: Supported nickel catalyst, catalytic poison, active centers of the catalyst, blocking of active centers

FUNDING

The study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 24-23-00362, <https://rscf.ru/en/project/24-23-00362/>.

УДК 544.653.1;544.476-478

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ЦЕРИЯ, СФОРМИРОВАННОГО НА ТИТАНЕ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

© 2024 г. И. Г. Тарханова^{а, *}, Е. А. Есева^а, М. О. Лукашов^а, Т. П. Яровая^б,
И. В. Лукиянчук^б

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,
Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

^бИнститут химии Дальневосточного отделения РАН, просп. 100-летия Владивостока,
159, Владивосток, 690022 Россия

*e-mail: itar_msu@mail.ru

Поступила в редакцию 19.08.2024 г.

После доработки 16.09.2024 г.

Принята к публикации 17.09.2024 г.

Выполнен сравнительный анализ каталитических свойств Се-содержащих композитов 2.5% Се-TiO₂/Ti и 10.5% Се-TiO₂/Ti в реакциях окислительной десульфуризации. Катализаторы с низкой и высокой концентрацией церия (2.4–2.6 и 8.7–12.4 ат. % Се соответственно) на оксидно-титановом носителе TiO₂/Ti получены методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) в электролитах, содержащих равные (0.05 моль/л) концентрации Се₂(SO₄)₃ и Се(SO₄)₂. Установлено, что применение Се(SO₄)₂ позволяет значительно увеличить концентрацию церия в составе композитов и, соответственно, их активность в окислении метилфенилсульфида и тиофена пероксидом водорода. Кроме того, использование катализатора 10.5% Се-TiO₂/Ti дает возможность практически полностью окислить дибензотиофен кислородом воздуха при 130°C за 3 ч.

Ключевые слова: плазменно-электролитическое оксидирование, оксид церия, пероксидное окисление, аэробное окисление, десульфуризация

DOI: 10.31857/S0453881124030065, EDN: RVPOXZ

ВВЕДЕНИЕ

Метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) – электрохимическое формирование оксидных слоев на металлах и сплавах действием электрических искровых и микродуговых разрядов [1, 2]. Таким способом можно формировать защитные покрытия [3, 4], а также получать каталитически активные комбинации оксидов заданного состава [5–8]. Это является несомненным достоинством предлагаемого метода, поскольку позволяет синтезировать катализатор в одну стадию путем подбора компонентов электролита. Кроме того, между металлом

и активным оксидом образуется промежуточный слой оксидов обрабатываемого металла или сплава, который прочно удерживает активную фазу на внешней поверхности сформированной композиции. Хотя в этом случае величина удельной поверхности меньше, чем у традиционных носителей, таких как кремнезем или оксид алюминия, наличие широких пор, расположение активной фазы в доступных для субстратов областях и ее устойчивость делают указанные системы привлекательными для жидкофазных каталитических процессов с участием объемных органических молекул. К таким процессам относятся окислительное дегидрирование циклогексана в циклогексен [9], переработка биомассы [10], фотокаталитическое разложение органических красителей [11], окисление серо- и азотсодержащих субстратов нефтяного сырья [5–7].

Оксид церия представляет интерес для окислительного катализа прежде всего благода-

Сокращения и обозначения: ПЭО – плазменно-электролитическое оксидирование; *i* – плотность анодного тока; РФА – рентгенофазовый анализ; СЭМ – сканирующий электронный микроскоп; ЭДА – энергодисперсионный анализ; РСА – рентгеноспектральный анализ; ГЖХ – газожидкостная хроматография; Т – тиофен; ДБТ – дибензотиофен; МФС – метилфенилсульфид.

ря подвижности решеточного кислорода [12]. Высокая кислородная емкость сочетается со способностью легко менять валентное состояние, что обеспечивает активность оксида церия в окислительных реакциях [13]. Однако в индивидуальном виде этот оксид недостаточно устойчив и склонен к спеканию при высоких температурах, поэтому для его стабилизации применяют оксиды других металлов, в частности, Zr или Ti. В ходе ПЭО на поверхности металлов или сплавов всегда образуется слой оксидов обрабатываемых металлов, который также включает соединения на основе компонентов электролита [14]. Состав и структура покрытий определяется условиями их получения, в том числе составом электролита и параметрами ПЭО-обработки. Так, при ПЭО-обработке титана в электролитах, содержащих соли переходных металлов, в поверхностном слое, как правило, образуется диоксид титана в модификациях анатаз и/или рутил и смешанные оксиды [5–8]. Сочетание TiO₂ с оксидом церия способствует его стабилизации и улучшению каталитических свойств.

Ранее в работе [5] для внедрения CeO₂ в покрытия на титане мы использовали электролит, содержащий Ce₂(SO₄)₃. В результате приготовили серию Ce-Zr оксидных катализаторов, в которых концентрация церия в поверхностном слое не превышала 3 ат. %. В настоящей работе для формирования образцов выбрали Ce(SO₄)₂, что дало возможность в несколько раз увеличить эту величину. Представляло интерес сравнить каталитические свойства образцов, полученных в разных электролитах в окислении серосодержащих производных под действием H₂O₂. Кроме того, в предыдущей работе [6] мы показали, что при окислении тиофена и метилфенилсульфида пероксидом водорода на катализаторах, содержащих оксид церия, реализуется радикальный механизм процесса. В связи с этим можно предположить, что такого рода композиции будут проявлять активность и в аэробном окислении серосодержащих производных, поскольку подвижность решеточного кислорода в оксиде церия и наличие кислородных вакансий позволяет активировать кислород воздуха за счет образования активного супероксидного радикала [15, 16]. Интерес к кислороду как альтернативе пероксида водорода в окислении серосодержащих субстратов обусловлен, прежде всего, возрастанием стоимости последнего, которое наблюдается в последние несколько лет [16].

Таким образом, целью настоящей работы является сравнительный анализ структуры и каталитических свойств образцов, полученных методом ПЭО в электролитах, содержащих разные валентные формы церия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов

Для формирования ПЭО-покрытий использовали пластины размером 20 × 20 × 0.5 мм, изготовленные из листового титана марки BT1-0 (99.9% Ti). Для стандартизации поверхности образцы механически шлифовали и химически полировали в смеси концентрированных кислот HF и HNO₃ в объемном отношении 1 : 3 при 70°C. После предварительной обработки их промывали проточной, затем дистиллированной водой и сушили на воздухе при 70°C.

Электрохимическая ячейка и особенности проведения ПЭО-обработки, включая источник тока, материал катода, охлаждение электролита, подробно описаны в [5]. Ce-содержащие оксидные слои на титане формировали в гальваностатическом режиме в течение времени $t = 5$ или 10 мин при плотности анодного тока $i = 0.05$ А/см² в водных растворах, содержащих равные концентрации сульфатов церия(III) (0.05 моль/л Ce₂(SO₄)₃) и церия(IV) (0.05 моль/л CeSO₄) (табл. 1). Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду и реактивы Ce(SO₄)₂ · 4H₂O и Ce₂(SO₄)₃ марки ХЧ. Полученные образцы с ПЭО-покрытиями промывали водой и сушили на воздухе.

Физико-химические исследования образцов

Толщину ПЭО-покрытий определяли с помощью вихретокового толщиномера BT10 (“ООО К. И. Д.”, Россия), выполняя по 10 измерений с обеих сторон каждого образца. Полученные данные усредняли.

Рентгенограммы образцов с ПЭО-покрытиями записывали с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker D8 ADVANCE (“Bruker”, Германия) методом Брега-Бретано с вращением образца в CuK_α-излучении. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили, используя поисковую программу EVA с банком данных PDF-2.

Морфологию поверхности ПЭО-покрытий исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) высокого разрешения S5500 (“Hitachi”, Япония). Элементный

состав поверхностной части покрытий на глубину до 1 мкм изучали с помощью приставки для энергодисперсионного анализа (ЭДА) Thermo Scientific (США). Рентгеноспектральный анализ (РСА) покрытий на глубину до 2–5 мкм осуществляли с помощью электронно-зондового рентгеновского микроанализатора JXA-8100 (“JEOL”, Япония). Для создания электропроводящего слоя перед измерениями на поверхность образцов напыляли золото. В обоих случаях сканировали не менее 5 площадок и полученные данные усредняли.

Каталитические испытания

Оксидированные титановые пластины разрезали на фрагменты, которые тестировали в качестве катализаторов.

Каталитические эксперименты по пероксидному окислению проводили в реакторе с обратным холодильником и рубашкой, подсоединенном к термостату. В типичном опыте в реактор помещали 5 мл модельной смеси (1 мас. % тиофена (Т), дибензотиофена (ДБТ) или метилфенилсульфида (МФС) в изооктане) и 0.05 г катализатора. После нагревания раствора до рабочей температуры (60°C) в него быстро добавляли 0.2 мл окислителя – 50% водного раствора H₂O₂. Содержимое реактора тщательно перемешивали с использованием магнитной мешалки (“Velp Scientifica”, Италия) со скоростью, обеспечивающей кинетический режим, периодически отбирая пробы для анализа.

Реакцию аэробного окисления осуществляли в двугорлой круглодонной колбе объемом 50 мл, снабженной якорной магнитной мешалкой, обратным холодильником и пористой стеклянной трубкой, присоединенной к воздушному компрессору со скоростью подачи воздуха 6 л/ч. В колбу помещали навеску катализатора и 25 мл модельного раствора ДБТ в декалине (0.3 мас. %), затем погружали ее в баню с силиконовым маслом и выдерживали при 130°C, перемешивая содержимое с помощью магнитной мешалки.

Органическую фазу реакционной смеси анализировали методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на приборе Кристалл 4000 (“НПФ “Мета-хром”, Россия), снабженном капиллярной колонкой Zebron ZB-1 длиной 30 м (жидкая фаза – 100% диметилполисилоксан) и пламенно-ионизационным детектором. Содержание серосодержащих субстратов определяли в режиме линейного программирования при температурах

90–220°C с использованием внутреннего стандарта (нонана или додекана).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние условий синтеза на структуру и состав ПЭО слоев

Условия формирования и характеристики Се-содержащих композитов приведены в табл. 1. В процессе приготовления в электролите № 1 (рН ~4–5) образуется белесый коллоидный осадок в результате гидролиза сульфата церия(III). Электролит № 2 – это истинный раствор ярко-желтого цвета со значением рН ~1. Концентрация ионов церия в нем в 2 раза ниже, а концентрация сульфат-ионов – в 3 раза ниже, чем в электролите № 1. Из-за более высокой растворяющей способности электролита № 2 (вследствие более кислой среды) время ПЭО-обработки титана в нем увеличили. Это позволило в разных электролитах сформировать близкие по толщине покрытия.

СЭМ-изображения поверхности катализаторов показаны на рис. 1. В обоих случаях поверхность имеет вид, типичный для ПЭО-покрытий: оплавленная поверхность, сформировавшаяся в результате резкого охлаждения расплава, разогретого искрами, пронизана порами. Применение кислых сульфатных электролитов для ПЭО-обработки приводит к образованию мелкопористых покрытий. За счет более кислой среды и большей длительности обработки поры в покрытии № 2 шире. Их диаметр составляет около 0.2 мкм против 0.1 мкм в покрытии № 1 (см. табл.1), а число меньше. В отличие от гладкой поверхности покрытий № 1, поверхность покрытий № 2 более развитая, на ней можно увидеть большое число дисперсных частиц. Похожие дисперсные частицы встраиваются в покрытия из электролитов суспензий, содержащих наноразмерные частицы СеО₂ [17].

Согласно данным РСА и ЭДА, в обоих покрытиях имеются Ti, O и Se, причем в покрытии № 2 концентрация церия в 4–5 раз выше, чем в покрытии №1, несмотря на меньшую концентрацию ионов церия в растворе. Как видно из табл. 1, содержание Се в покрытии № 1 составляет 2.6 ат. % по данным РСА и 2.4 ат. % по данным ЭДА, в покрытии № 2 – 12.4 и 8.7 ат. % соответственно. По результатам РФА (рис. 2) в составе покрытий обнаружены диоксид титана в модификациях рутил и анатаз и диоксид церия. Сигналы титана относятся к подложке. Пики,

Таблица 1. Условия формирования и характеристики Ce-содержащих композитов

Катализатор		Условия ПЭО-обработки		Характеристика композита				
№	состав(*)	электролит	режим	<i>h</i> , мкм	фазовый состав покрытий	элементный состав покрытий, ат. %		<i>d</i> _{пор} , мкм
						ЭДА	РСА	
1	2.5% Ce-TiO ₂ /Ti	0.05 М Ce ₂ (SO ₄) ₃ рН 4–5	<i>i</i> = 0.05 А/см ² <i>t</i> = 5 мин <i>U</i> _ф = 133 В	4.6 ± 1.0	TiO ₂ (анатаз, рутил) CeO ₂ (следы)	2.6 ± 0.1 Ce	2.4 ± 0.3 Ce	0.1–1.0
						44.2 ± 1.5 Ti	28.8 ± 0.4 Ti	
						47.0 ± 2.2 O	63.2 ± 0.5 O	
						0.10 ± 0.04 S	0.4 ± 0.02 S	
						6.1 ± 1.1 C	5.2 ± 0.8 C	
2	10.5% Ce-TiO ₂ /Ti	0.05 М Ce(SO ₄) ₂ рН 1	<i>i</i> = 0.05 А/см ² <i>t</i> = 10 мин <i>U</i> _ф = 106 В	4.0 ± 1.0	TiO ₂ (анатаз, рутил) CeO ₂	12.4 ± 0.3 Ce	8.7 ± 0.4 Ce	0.2–3.0
						27.2 ± 0.8 Ti	19.5 ± 0.5 Ti	
						50.1 ± 0.4 O	60.7 ± 0.5 O	
						S не обнаруж.	0.30 ± 0.02 S	
						10.3 ± 1.2 C	10.8 ± 0.7 C	

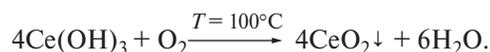
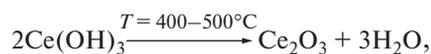
Примечания: *U*_ф – конечное напряжение формирования.

*Взята средняя концентрация церия, определенная по двум методам – ЭДА и РСА.

соответствующие CeO₂, отчетливо видны только на рентгенограмме образца № 2, тогда как в образце № 1 имеется лишь один небольшой пик, который можно отнести этой фазе.

Разная концентрация церия в покрытиях, вероятно, связана с разным механизмом включения частиц и ионов из коллоидных электролитов и истинных растворов [18]. В обоих электролитах в начале анодного процесса на поверхности образцов образуется диоксид титана. В электролите № 1 в процессе гидролиза появляются коллоидные частицы Ce(OH)₃. Попав в зону действия электрических искровых и микродуговых разря-

дов, эти частицы подвергаются термопревращениям, формируя в конечном счете смешанные оксиды Ce(III)–Ce(IV):



Наличие Ce⁴⁺ и Ce³⁺ в поверхностных слоях аналогичных покрытий ранее установлено методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии [19].

При ПЭО-обработке титана в электролите № 2 возможно протекание тех же процессов, что

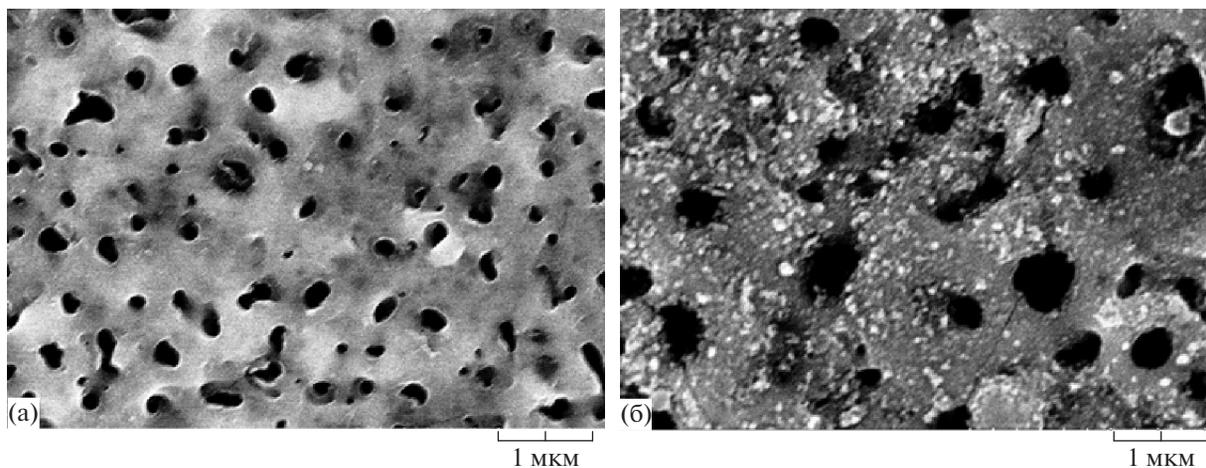


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности образцов 1 и 2.

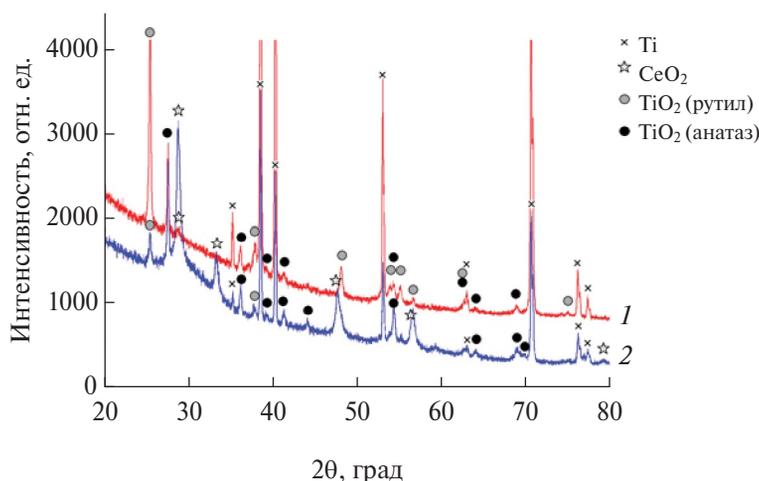


Рис. 2. Рентгенограммы титановых образцов с ПЭО-покрытиями, сформированными в электролитах $0.05 \text{ M Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ (1) и $0.05 \text{ M Ce}(\text{SO}_4)_2$ (2).

и в растворе $\text{Zr}_2(\text{SO}_4)_3$. Повышенные концентрации циркония в ПЭО-слоях на титане, сформированных в кислом растворе $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$, связали с образованием сложных анионных комплексов типа $[\text{Zr}(\text{OH})(\text{SO}_4)_2]^-$, $[\text{Zr}(\text{OH})_3\text{SO}_4]^-$ [20]. По аналогии с [21] сульфату церия можно приписать формулу $\text{H}_2[\text{CeO}(\text{SO}_4)_2]$, которая легко объясняет кислую реакцию раствора, а также миграцию анионных комплексов $[\text{CeO}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ к титановому аноду, их адсорбцию на поверхности TiO_2 и встраивание в состав оксидных покрытий под действием электрических разрядов.

Таким образом, если в электролите с $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ на титане образуются довольно гладкие мелкопористые покрытия, содержащие 2.4–2.6 ат. % Се (катализатор 1), то в электролите с $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ формируются покрытия с более развитой поверхностью и более крупными порами, включающие ~10–12 ат. % Се в составе кристаллического CeO_2 (катализатор 2).

Каталитические свойства образцов

Тестирование образцов в модельных смесях, содержащих типичные серосодержащие соединения нефтяного сырья – тиофен, дибензотиофен или метилфенилсульфид, показало, что при пероксидном окислении наблюдается порядок активности субстратов, характерный для радикального механизма процесса: МФС > Т >> ДБТ [6]. Действительно, в присутствии катализатора 2, содержащего наибольшее количество оксида церия, за 3 ч наблюдается примерно 30%-ная конверсия тиофена (рис. 3а), МФС превращается практически полностью (рис. 3б), а степень удаления ДБТ не превышает 15%. На катализаторе 1 конвер-

сия Т и МФС заметно ниже, а ДБТ практически не расходуется. При этом катализаторы стабильны в нескольких последовательных циклах окисления. Так, потеря массы после пятого цикла для катализатора 2 составляет менее 0.5% при окислении МФС и около 0.2 % в реакции с тиофеном.

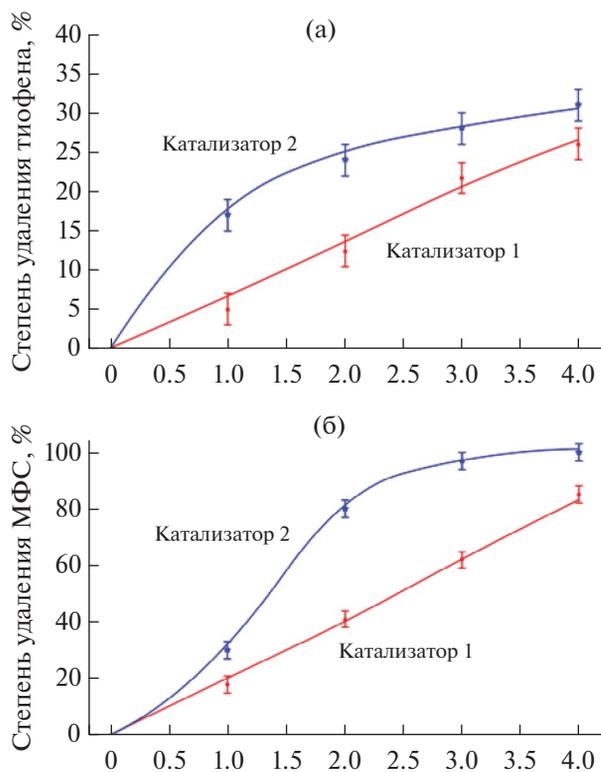


Рис. 3. Зависимость степени удаления тиофена (а) и метилфенилсульфида (б) от времени на разных катализаторах. Условия: 60°C , 5 мл модельного раствора, 0.05 г катализатора, 0.2 мл 50% H_2O_2 .

Полученные результаты можно объяснить с привлечением литературных данных о радикальном ингибировании окисления на Се-катализаторах [6, 22]. Они подтверждают радикальную природу процесса с участием супероксид-ионов. Такое поведение CeO_x обусловлено легкостью перехода $\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+}$ в сочетании с кислородными вакансиями в кристаллической решетке [23]. Аналогичное поведение характерно для катализаторов на основе других переходных металлов, способных легко менять степень окисления [22, 24–26]. Такие свойства обуславливают активность каталитических композиций не только в пероксидном, но и в аэробном окислении серосодержащих соединений. Этот процесс требует более жестких условий проведения (температуры и давления), поэтому можно ожидать повышения активности выбранных нами образцов. Поскольку образец 2 обладал большей активностью в тестовых реакциях пероксидного окисления, его использовали и для проведения аэробного процесса. На рис. 4 представлены зависимости степени удаления ДБТ от времени в экспериментах с разной массой загрузки катализатора. Как видно, повышение температуры до 130°C позволяет практически полностью окислить ДБТ кислородом воздуха за 3 ч.

Сравнительный анализ двух катализаторов показывает, что применение электролитов, содержащих равные концентрации сульфатов Ce^{3+} и Ce^{4+} , дает возможность формировать слои оксидов с разным содержанием металла и имеющих разную структуру. В результате катализатор 2, содержащий 10.5% церия, проявляет активность как в пероксидном, так и в аэробном окислении

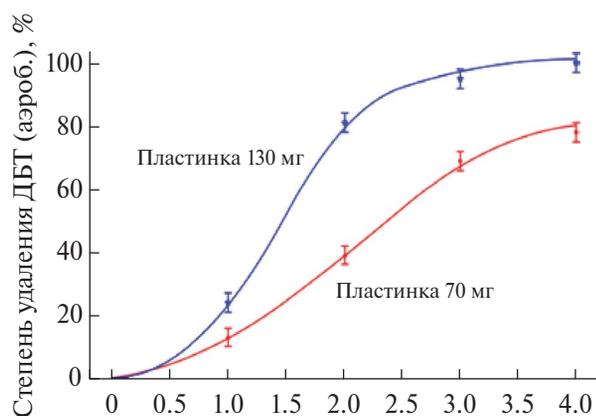


Рис. 4. Степень удаления ДБТ от времени при аэробном окислении с разной массой загрузки катализатора 2. Условия: 25 мл модельного раствора (0.3 мас. %) в декалине, 130°C .

серосодержащих соединений нефтяного сырья, т.е. является бифункциональным. При этом окисление ДБТ пероксидом водорода протекает крайне медленно в отличие от аэробного процесса. Таким образом, этот катализатор позволяет проводить селективное удаление сульфидов в мягких условиях пероксидом водорода, а гетероциклических серосодержащих соединений, в частности, ДБТ — в реакции с участием кислорода воздуха при повышенных температурах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучены катализаторы $\text{Ce-TiO}_2/\text{Ti}$ с разной концентрацией церия (2.5 и 10.5 ат. %) в составе CeO_2 и с разной морфологией поверхности, полученные плазменно-электролитическим окислением титана в электролитах 0.05 М $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ и 0.05 М $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$. Установлено, что в электролите на основе $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ на титане формируются ПЭО-покрытия с повышенной концентрацией церия, с более крупными порами и более развитой поверхностью. Такой катализатор проявляет активность как в пероксидном, так и в аэробном окислении серосодержащих соединений нефтяного сырья, т.е. является бифункциональным. В отличие от аэробного процесса, пероксидное окисление дибензотиофена на таком катализаторе протекает крайне медленно. Следовательно, полученный методом ПЭО катализатор с повышенной концентрацией церия обладает селективностью: в мягких условиях (60°C) удаляет легкие субстраты — сульфиды — пероксидом водорода, а в жестких условиях (130°C) аэробно окисляет тяжелые полициклические субстраты, в частности, дибензотиофен.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Синтез Се-содержащих ПЭО-слоев на титане и их исследование методами РФА, СЭМ, ЭДА, и РСА выполнено в рамках Государственного задания Института химии ДВО РАН (проект № FWFN(0205)-2022-0001). Сравнительный анализ каталитических свойств образцов в окислительной десульфуризации, а также исследование продуктов реакций выполнены в рамках Государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова (проект № АААА-А21-121011590090-7).

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование фазового состава катализаторов выполнено с использованием оборудования

Дальневосточного центра структурных исследований (Институт химии ДВО РАН).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aliofkhaezrai M., Macdonald D.D., Matykina E., Parfenov E.V., Egorkin V.S., Curran J.A., Troughton S.C., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V., Lampke T., Simchen F., Nabavi H.F.* Review of plasma electrolytic oxidation of titanium substrates: Mechanism, properties, applications, and limitations // *Appl. Surf. Sci. Adv.* 2021. V. 5. Art. 100121. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100121>
2. *Clyne T.W., Troughton S.C.* A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals // *Int. Mater. Rev.* 2019. V. 64. № 3. P. 127. <https://doi.org/10.1080/09506660.8.2018.1466492>
3. *Serdechnova M., Mohedano M., Kuznetsov B., Mendis C.L., Sarykevich M., Karpushenkov S., Tedim J., Ferreira M.G.S., Blawert C., Zheludkevich M.L.* PEO coatings with active protection based on in-situ formed LDH-nanocontainers // *J. Electrochem. Soc.* 2017. V. 164. № 2. P. C36. <https://doi.org/10.1149/2.0301702jes>
4. *Ražny N., Dmitruk A., Naplocha K.* Anticorrosive PEO coatings on metallic cast heat enhancers for thermal energy storage // *Surf. Eng.* 2023. V. 39. № 6. P. 641. <https://doi.org/10.1080/02670844.2023.2236363>
5. *Tarkhanova I.G., Bryzhin A.A., Gantman M.G., Yarovaya T.P., Lukiyanchuk I.V., Nedozorov P.M., Rudnev V.S.* Ce-, Zr-containing oxide layers formed by plasma electrolytic oxidation on titanium as catalysts for oxidative desulfurization // *Surf. Coat. Technol.* 2019. V. 362. P. 132. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.01.101>
6. *Брыжин А.А., Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Васильева М.С., Тарханова И.Г.* Влияние состава оксидных слоев, полученных методом ПЭО, на механизм пероксидного окисления сероорганических соединений // *Кинетика и катализ.* 2020. Т. 61. № 2. С. 262. <https://doi.org/10.31857/S0453881120020021>
7. *Lukiyanchuk I.V., Vasilyeva M.S., Ustinov A.Yu., Bryzhin A.A., Tarkhanova I.G.* Ti/TiO₂/NiWO₄ +WO₃ composites for oxidative desulfurization and denitrogenation // *Surf. Coat. Technol.* 2022. V. 434. P. 128200. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128200>
8. *Lukiyanchuk I.V., Tarkhanova I.G., Vasilyeva M.S., Yarovaya T.P., Ustinov A.Yu., Vyalyi I.E., Kuryavyi V.G.* Plasma electrolytic formation of TiO₂-VO_x-MoO_y-P₂O₅ coatings on titanium and their application as catalysts for the oxidation of S- and N-containing substances // *Mater. Chem. Phys.* 2024. V. 311. Art. 128520. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128520>
9. *Patcas F., Krysmann W.* Efficient catalysts with controlled porous structure obtained by anodic oxidation under spark-discharge // *Appl. Catal. A: Gen.* 2007. V. 316. № 2. P. 240. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.09.028>
10. *Jiang X., Zhang L., Wybornov S., Staedler T., Hein D., Wiedenmann F., Krumm W., Rudnev V., Lukiyanchuk I.* Highly efficient nanoarchitected Ni₅TiO₇ catalyst for biomass gasification // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2012. V. 4. № 8. P. 4062. <https://doi.org/10.1021/am3008449>
11. *Vasilic R., Stojadinovic S., Radic N., Stefanov P., Dohcevic-Mitrovic Z., Grbic B.* One-step preparation and photocatalytic performance of vanadium doped TiO₂ coatings // *Mater. Chem. Phys.* 2015. V. 151. P. 337. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.11.077>
12. *Huang X., Beck M.J.* Size-dependent appearance of intrinsic O_x[•] “activated oxygen” molecules on ceria nanoparticles // *Chem. Mater.* 2015. V. 27. № 17. P. 5840. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02426>
13. *Montini T., Melchionna M., Monai M., Fornasiero P.* Fundamentals and catalytic applications of CeO₂-based materials // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. № 10. P. 5987. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00603>
14. *Руднев В.С.* Рост анодных оксидных слоев в условиях действия электрических разрядов // *Защита металлов.* 2007. Т. 43. № 3. С. 296. <https://doi.org/10.1134/S0033173207030125>
15. *Shi Y., Liu G., Zhang B., Zhang X.* Oxidation of refractory sulfur compounds with molecular oxygen over a Ce–Mo–O catalyst // *Green Chem.* 2016. V. 18. № 19. P. 5273. <https://doi.org/10.1039/C6GC01357K>
16. *Liu X.-Y., Li X.-P., Zhao R.-X.* Ce₂(MoO₄)₃ as an efficient catalyst for aerobic oxidative desulfurization of fuels // *Pet. Sci.* 2022. V. 19. № 2. P. 861. <https://doi.org/10.1016/j.petsci.2021.10.029>
17. *Aliofkhaezrai M., Gharabagh R.S., Teimouri M., Ahmadzadeh M., Darband G.B., Hasannejad H.* Ceria embedded nanocomposite coating fabricated by plasma electrolytic oxidation on titanium // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 685. P. 376. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.315>
18. *Tsai D.-S., Chou C.-C.* Influences of growth species and inclusions on the current–voltage behavior of plasma electrolytic oxidation: A Review // *Coatings.* 2021. V. 11. P. 270. <https://doi.org/10.3390/coatings11030270>
19. *Rudnev V.S., Tyrina L.M., Lukiyanchuk I.V., Yarovaya T.P., Malyshev I.V., Ustinov A.Yu., Nedozorov P.M., Kaidalova T.A.* Titanium-supported Ce-, Zr-containing oxide coatings modified by platinum or nickel and copper oxides and their catalytic activity in CO oxidation // *Surf. Coat. Technol.* 2011. V. 206. P. 417. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.07.041>
20. *Руднев В.С., Килин К.Н., Яровая Т.П., Недозоров П.М.* Оксидные цирконийсодержащие плен-

- ки на титане // Защита металлов. 2008. Т. 44. № 1. С. 69. <https://DOI: 10.1134/S0033173208010086>
21. *Елинсон С.В., Петров К.И.* Аналитическая химия циркония и гафния. Москва: Наука, 1965. 240 с.
 22. *Dong Y., Hang J., Ma, Z., Xu H., Yang H., Yang L., Bai L., Wei D., Wang W. Chen H.* Preparation of Co-Mo-O ultrathin nanosheets with outstanding catalytic performance in aerobic oxidative desulfurization // *Chem. Commun.* 2019. V. 55. № 93. P. 13995 <https://doi.org/10.1039/C9CC07452J>
 23. *Abdelkader E., Nadjia L., Naceur B., Boukoussa B., Mohamed A.* Fenton-like catalytic degradations of Neutral Red in water using cerium oxide polishing powder // *Adv. Sci. Technol. Innov.* 2018. P. 129. https://doi.org/10.1007/978-3-319-70548-4_44
 24. *Abdullah W.N.W., Bakar W.A.W.A., Ali R., Mokhtar W.N.A.W., Omar M.F.* Catalytic oxidative desulfurization technology of supported ceria based catalyst: physicochemical and mechanistic studies // *J. Clean. Prod.* 2017. V. 162. P. 1455. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.084>
 25. *Zou Y., Wang C., Chen H., Ji H., Zhu Q., Yang W., Chen L., Chen Z., Zhu W.* Scalable and facile synthesis of V₂O₅ nanoparticles via ball milling for improved aerobic oxidative desulfurization // *Green Energy Environ.* 2021. V. 6. № 2. P. 169. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2020.10.005>
 26. *Zhang M., Liao W., Wei Y., Wang C., Fu Y., Gao Y., Zhu L., Zhu W., Li H.* Aerobic oxidative desulfurization by nanoporous tungsten oxide with oxygen defects // *ACS Appl. Nano Mater.* 2021. V. 4. № 2. P. 1085. <https://doi.org/10.1021/acsnm.0c02639>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Тарханова Ирина Геннадиевна д.х.н., в.н.с. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6347-7346>.

Есева Екатерина Андреевна к.х.н., ст.н.с. кафедры химии нефти и органического катализа, химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7538-9012>.

Лукашов Максим Олегович, аспирант кафедры химии нефти и органического катализа, химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4656-6232>

Яровая Татьяна Петровна, н. с. лаборатории электрохимических процессов Отдела электрохимических систем и процессов модификации поверхности Института химии ДВО РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8358-1095>

Лукиянчук Ирина Викторовна к.х.н., ст.н.с. лаборатории электрохимических процессов Отдела электрохимических систем и процессов модификации поверхности Института химии ДВО РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1680-4882>

Catalytic Properties of Cerium Oxide Formed on Titanium by Plasma Electrolytic Oxidation

I. G. Tarkhanova¹, *, E. A. Eseeva¹, M. O. Lukashov¹, T. P. Yarovaya²,
I. V. Lukiyanchuk²

¹Department of Chemistry, Moscow State University, Leninskie gory, 1/3, Moscow, 119991 Russia

²Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, prosp. 100-letiya Vladivostoka, 159, Vladivostok, 60022 Russia

*e-mail: itar_msu@mail.ru

A comparative analysis of the catalytic properties of Ce-containing composites 2.5% Ce-TiO₂/Ti and 10.5 %Ce-TiO₂/Ti has been performed in oxidative desulfurization reactions. TiO₂/Ti-supported catalysts with low and high cerium concentrations (2.4–2.6 and 8.7–12.4 at. % Ce, respectively) have been obtained by plasma electrolytic oxidation (PEO) in electrolytes containing equal (0.05 mol/L) concentrations of Ce₂(SO₄)₃ and Ce(SO₄)₂. It was found that Ce(SO₄)₂ use can increase the cerium concentration in the composites and respectively their activity in the of methyl phenyl sulfide oxidation by hydrogen peroxide. Moreover, the use of 10.5% Ce-TiO₂/Ti catalyst allows almost complete oxidation of dibenzothiophene with atmospheric oxygen at 130°C in 3 h.

Keywords: plasma electrolytic oxidation, cerium oxide, peroxide oxidation, aerobic oxidation, desulfurization

УДК 547:546.98:541.128

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДЕСКРИПТОРОВ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ В МАШИННОМ ОБУЧЕНИИ МОДЕЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КИНЕТИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

© 2024 г. А. Ф. Шмидт^а, *, Н. А. Сидоров^а, А. А. Курохтина^а, Е. В. Ларина^а, Н. А. Лагода^а

^аФГБОУ ВО Иркутский государственный университет, химический факультет,
ул. К. Маркса, 1, Иркутск, 664033 Россия

*e-mail: aschmidt@chem.isu.ru

Поступила в редакцию 20.08.2024 г.

После доработки 12.09.2024 г.

Принята к публикации 12.09.2024 г.

Проблема выбора и определения значений дескрипторов свойств компонентов химических реакций в математических моделях химических процессов является одной из центральных при создании моделей машинного обучения (МО), используемых для описания и предсказания особенностей функционирования химических систем. Сложившаяся практика в основном предполагает применение в качестве дескрипторов заранее найденных экспериментально или расчетным путем физико-химических характеристик компонентов реакционных систем (ионных радиусов, длин связей, энергий и иных параметров, связанных со строением и свойствами конкретных молекул или частиц). В настоящей работе представлены результаты предсказания вида интегральных кинетических зависимостей, а также подходов к определению значений дескрипторов для характеристики свойств ряда простейших палладиевых предшественников катализатора при их использовании в реакции Сузуки–Мияуры. Поставленная задача решалась путем создания моделей МО, учитывающих экспериментальные кинетические данные. Полученные в результате тренировки моделей дескрипторы позволяют удовлетворительно описывать кинетические закономерности реакции Сузуки–Мияуры с арилхлоридами в т.н. “безлигандных” каталитических условиях, характерной особенностью которых является повышенная чувствительность реакции к малым изменениям условий проведения.

Ключевые слова: катализ, машинное обучение, реакция Сузуки–Мияуры, палладий, кинетика

DOI: 10.31857/S0453881124030075, **EDN:** RVOAXS

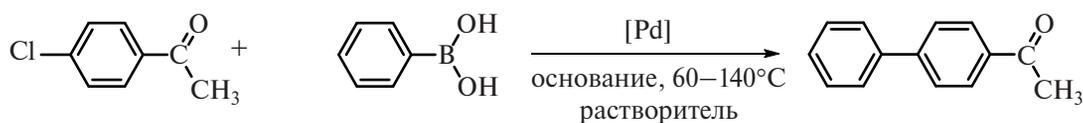
ВВЕДЕНИЕ

Применение технологий машинного обучения (МО) в решении задач предсказания количественных параметров химических (включая каталитические) процессов, чаще всего, выходов продуктов реакции, на основании данных о составе и свойствах компонентов реакционных систем, а также об условиях проведения процесса в последние годы развивается чрезвычайно высокими темпами. Можно выделить два принципиально противоположных подхода к созданию таких моделей в части выбора исходных данных

для обучения – экспериментальных [1–3] или расчетных (т.н. *in silico*) [4–6]. Вне зависимости от источника данных (полученных в ходе реального химического эксперимента или путем его симулирования), в подавляющем большинстве случаев для машинного обучения используются данные интегрального типа, чаще всего величины выходов продуктов или интегральной селективности реакции по тому или иному продукту за конечный промежуток времени. Тем не менее, существуют немногочисленные примеры исследований каталитических реакций с привлечением технологий МО, в которых в числе прочих учитываются кинетические данные о закономерностях протекания реакций во времени [2, 7–9]. Авторы практически всех без исключения работ отмечают важность и при этом неоднозначность выбора входных параметров моделей МО, а именно дескрипторов свойств компонентов реакционных систем [3, 10–14]. Решение за-

Сокращения и обозначения: ДМФА – *N,N*-диметилформамид, МО – машинное обучение, МП – модели с прямым предсказанием концентраций, МС – модели с предсказанием аппроксимационной сигмоиды, НС – нейронная сеть, NMP – *N*-метилпирролидон, TON – число оборотов катализатора, ДИП – пламенно-ионизационный детектор, MAE – средний модуль отклонения (mean absolute error).

дачи определения типа дескриптора и его количественной характеристики в публикуемых работах решается различными, иногда прямо противоположными способами. Так в качестве дескрипторов применяются физико-химические характеристики молекул, определяющие, согласно фундаментальным теоретическим представлениям, в той или иной степени реакционную способность компонента в исследуемой химической реакции, например, стерические параметры металлокомплексных предшественников катализатора [15] или энергии ионизации молекул [16]. С другой стороны, существуют примеры использования в качестве дескрипторов параметров, с теоретической точки зрения неочевидно связанных с превращениями вещества в изучаемых условиях, таких, например, как данные о кристаллических структурах органических молекул для предсказания выходов продуктов реакций, проводимых в растворе [17]. Кроме того, возрастающий интерес к применению методов МО в химических исследованиях имеет следствием создание и использование при построении и тренировке моделей комплексных молекулярных дескрипторов, одновременно учитывающих информацию о составе, структурных, электронных и/или каких-либо иных свойствах молекул [12, 18–23]. Тем не менее, ни один из указанных подходов не может претендовать на универсальность. В настоящей работе нами была предпринята попытка качественного и количественного определения дескрипторов для характеристики ряда простейших растворимых палладиевых предшественников катализатора при их использовании в реакции Сузуки–Мияуры [24] в так называемых “безлигандных” условиях (схема 1). При этом ключевой особенностью создаваемых моделей МО являлся учет кинетических данных, полученных в ходе реальных каталитических экспериментов.



[Pd] = PdCl₂ (порошок, раствор), PdBr₂, Pd(OAc)₂, Pd(Acac)₂;
 основание = Na₂CO₃, NaOAc, NaOH;
 растворитель : ДМФА : H₂O (в разных соотношениях), NMP : H₂O (4 : 1),
 этанол : H₂O (4 : 1).

Схема 1. Реакция Сузуки–Мияуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты, результаты которых использовались для тренировки создаваемых моделей МО, проводили без применения инертной атмосферы. Периодически отбираемые пробы реакционной смеси анализировали на газожидкостном хроматографе Кристалл 5000.2 (“Хроматэк”, Россия, ДИП, колонка НР-5 15 м) с программированным нагревом от 110 до 250°C. Значения аналитического выхода продукта в отбираемых пробах реакционного раствора находили методом внутреннего стандарта (нафталин) с применением фактора отклика, определяемого по аутентичному образцу. Материальный баланс реакции рассчитывали в каждой пробе реакционной смеси с учетом количества израсходованных субстратов и образовавшихся в результате реакции продуктов. Отклонения баланса от теоретического значения не превышали 5%.

Для оценки воспроизводимости каждый эксперимент проводили 2 раза.

Каталитические эксперименты

В реакции Сузуки–Мияуры 4-хлорацетофенон (1.25–57.5 ммоль) и нафталин в качестве внутреннего стандарта для хроматографии (1 ммоль) растворяли при комнатной температуре в 5 мл растворителя. Полученный раствор вводили в стеклянный реактор, снабженный резиновой мембраной и магнитным мешальником, содержащий фенолборную кислоту (1.25–10 ммоль), основание (0.41–6.5 ммоль) и палладиевый предшественник катализатора (0.8 × 10⁻³–0.16 ммоль). Реакцию начинали, помещая реактор в предварительно нагретую до температуры реакции (60–140°C) масляную баню при перемешивании (480 об/мин). Пробы реакционной смеси периодически отбирали из реактора с помощью шприца с металлической иглой. Для хроматографического анализа 100 мкл пробы реакционного раствора

экстрагировали 100 мкл хлороформа. Продолжительность реакции до полного прекращения конверсии исходных веществ составляла 3–7 ч.

В качестве растворителей использовали *N,N*-диметилформамид (ДМФА), *N*-метилпирролидон (NMP), этанол и их смеси с водой в различных соотношениях, в качестве оснований – Na_2CO_3 , NaOAc , NaOH .

В качестве палладиевого предшественника катализатора применяли PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{Acac})_2$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, PdBr_2 (все перечисленные в виде порошка), а также предварительно сформированный раствор PdCl_2 в ДМФА и его смесях с водой как растворителем.

Обработка результатов, построение и обучение моделей МО

Для тренировки моделей МО нами был создан датасет, содержащий экспериментальные данные о временных зависимостях концентрации 4-ацетилдифенила, образующегося в реакции Сузуки–Мияуры (схема 1) при различных исходных молярных концентрациях сочетающихся 4-хлорацетофенона и фенилборной кислоты, природы и концентрации основания (3 типа основания), палладиевого предшественника катализатора (5 типов катализатора), а также природы растворителя (3 типа растворителей плюс 10 типов их смесей с водой) и температуры процесса (4 варианта температур). Итоговый датасет содержал в общей сложности данные 60 кинетических экспериментов с 637 парами значений “время–концентрация продукта” (5–18 пар для каждого из 60 экспериментов).

Анализ методом главных компонент датасета (через матрицу парных корреляций) осуществляли с использованием расширения для Excel ExStatRC, версия 1.2 на базе статистического пакета “R” [25].

При создании предсказательных моделей для описания кинетических закономерностей реакции Сузуки–Мияуры по данным об исходном составе реакционной смеси, условиях проведения процесса и изменениях концентрации компонентов во времени нами применялись два основных подхода, описанных ниже. Программный код для всех обсуждаемых в работе моделей был написан в Python (версия 3.8.5) посредством приложения Jupiter Notebook (свободно распространяемый пакет программ Anaconda, версия 2023.09-0).

Первый подход. Для тренировки модели использовали данные о начальном состоянии реакционной смеси (компонентный состав, включая растворитель, и температура), а также значения концентрации продукта реакции Сузуки–Мияуры (4-ацетилдифенила, схема 1) в различные моменты времени, определяемые в ходе кинетических экспериментов. Для построения модели применяли ансамбли решающих деревьев (RandomForestRegressor, AdaBoostRegressor и их комбинацию, StackingRegressor) из пакета sklearn.ensemble свободно распространяемой библиотеки Sklearn для языка Python [26].

Для каждого из вариантов архитектуры модели ее гиперпараметры подбирали путем их полного варьирования (Grid Search из sklearn). Метрика качества при тренировке – средний модуль отклонения MAE (mean absolute error) предсказываемых значений концентрации продукта от определенных экспериментально для всех моментов времени в экспериментах, используемых при обучении. Наилучший результат показал метод случайного леса (MAE = 0.099) с 500 деревьями (рост качества с дальнейшим увеличением количества деревьев был пренебрежимо мал) без ограничений по размерам деревьев.

Результатом работы модели предполагалось предсказание концентрации продукта реакции в заданный момент времени, т.е. фактически определение вида интегральной кинетической кривой накопления продукта реакции Сузуки–Мияуры по данным об исходном состоянии реакционной системы. Далее при обсуждении моделей такого типа будем обозначать их как модели с прямым предсказанием концентраций (МП).

Второй подход. Для тренировки модели применяли предварительно обработанные экспериментальные данные. В этом случае интегральные кривые, характеризующие изменения концентрации продукта реакции Сузуки–Мияуры во времени, были предварительно аппроксимированы функцией типа сигмоида, описываемой следующим уравнением:

$$P(t) = \frac{K}{1 + e^{-At+B}}, \quad (1)$$

где $P(t)$ – концентрация продукта в текущий момент времени t (мин); A , B и K – параметры сигмоиды.

Выбор уравнения сигмоиды в качестве функции, аппроксимирующей экспериментальные кинетические кривые накопления продукта ка-

талитической реакции, был обусловлен ее более универсальной способностью описывать распространенные типы интегральных кинетических кривых каталитических реакций, включающих этапы автоускорения (в случае протекания процессов формирования/разработки катализатора) и окончания реакции при низких степенях превращения (в случае протекания процессов дезактивации/отравления катализатора или интенсивных обратных процессов). Такие типы кривых часто относят к так называемым s-образным кривым. Это выгодно отличает сигмоиду от, например, функции гиперболического тангенса, недавно использованного в работе [9] и способного описать лишь кривые с насыщением без начального этапа ускорения реакции. Параметры A , B , K уравнения (1) для каждого кинетического эксперимента были подобраны с помощью метода наименьших квадратов, реализованного в программном пакете `scipy.optimize`. Подобранные значения указанных параметров совместно с данными о начальном состоянии реакционной смеси применяли для тренировки моделей, построенных с применением методов `RandomForestRegressor`, `StackingRegressor`, `AdaBoostRegressor` из пакета `sklearn.ensemble` библиотеки `Sklearn` [26]. Гиперпараметры, необходимые для тренировки моделей с использованием данных, аппроксимированных уравнением сигмоиды (1), для каждого из указанных методов подбирали, оценивая качество модели с помощью следующей комплексной метрики:

$$m = 0.05|A_s - A_p| + 0.05|B_s - B_p| + 0.9|K_s - K_p|, \quad (2)$$

где A_s , B_s , K_s – параметры сигмоиды (1), найденные путем аппроксимации, A_p , B_p , K_p (от англ. “predicted”) – аналогичные параметры, предсказываемые моделью.

Величины вкладов слагаемых в метрику (2) были выбраны исходя из того, что значение параметра K (асимптота сигмоиды (1), ассоциируемая в нашем случае с величиной концентрации продукта реакции к моменту ее остановки, определяющей выход продукта) имело наименьшие относительные значения среди искомым параметров уравнения (1) и колебалось в наиболее узких пределах.

Тренировку моделей, использующих уравнение сигмоиды (1) и ансамблевые методы, проводили по алгоритму, аналогичному МП. Наилучший результат также показал метод случайного леса (MAE = 0.115).

Результатом работы модели в этом случае являлось предсказание параметров A , B , K уравнения (1) по данным о начальном состоянии реакционной смеси. Полученные таким образом параметры применяли для расчета интегральных кинетических кривых накопления продукта реакции Сузуки–Мияуры $P(t)$ (1). Далее при обсуждении моделей такого типа будем обозначать их как модели с предсказанием аппроксимационной сигмоиды (МС).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При обращении к методам МО для создания предсказательных моделей каталитических процессов для тренировки моделей исследователями в основном используются данные об интегральных величинах (выходах продуктов или интегральных селективностях реакции) при заданных начальных условиях процесса [1, 2, 7, 13, 21–23, 27]. Такой подход к применению технологий МО, безусловно, не является неожиданным, поскольку выход продукта за конечный промежуток времени – зачастую единственный измеряемый параметр реакции в экспериментальных исследованиях каталитических процессов. Не случайно примеры учета кинетических данных в работах, связанных с применением технологий МО, весьма ограничены, что, безусловно, в первую очередь связано с высокой трудоемкостью кинетических исследований, требующих многократных измерений концентраций реагирующих веществ в ходе каждого эксперимента [28]. Тем не менее, поскольку катализ представляет собой кинетическое явление [29], анализ закономерностей развития реакции во времени способен дать уникальную информацию, необходимую для рационального поиска эффективных экспериментальных протоколов, что, в том числе, является целью создания предсказательных моделей с привлечением методов МО. Нами была предпринята попытка построения моделей МО, позволяющих предсказывать кинетику накопления продуктов реакции Сузуки–Мияуры при использовании наиболее привлекательной с точки зрения практического применения комбинации наиболее доступных в ряду арилгалогенидов арилхлоридов и простейших “безлигандных” палладиевых каталитических систем. Под “безлигандными” системами в данном случае понимаются каталитические системы, не содержащие в своем составе фосфиновых, аминовых, карбеновых или любых других сильных органических лигандов, добавки которых приводят

к существенному удорожанию и усложнению экспериментальных и технологических процедур. Однако в отсутствие сильных лигандов, способных стабилизировать соединения Pd(0), несмотря на высокие пиковые значения каталитической активности резко ухудшается стабильность работы каталитических систем, что ведет к значительному падению значений TON (суммарного числа оборотов) катализаторов и, соответственно, снижению выходов продуктов. Обычно это связывают с интенсификацией процессов агломерации палладия с образованием металлической фазы, которые считаются главным направлением дезактивации каталитических систем реакций кросс-сочетания арилгалогенидов [28, 30]. Особенно большие проблемы со стабильностью работы катализаторов возникают именно в случае использованных в настоящем исследовании арилхлоридов – наиболее доступных, но при этом наименее реакционно-способных в ряду арилгалогенидов субстратов.

Применяемый нами для тренировки моделей датасет содержал достаточно большой с точки зрения экспериментальных исследований массив данных (60 кинетических экспериментов). Тем не менее, с позиций технологий МО такой датасет является ограниченным (small/limited/low data) [22, 31], что представляет собой существенное препятствие при обучении моделей, способных давать удовлетворительные предсказательные результаты.

Следует также отметить, что накопленный экспериментальный материал по реакциям кросс-сочетания арилгалогенидов в целом и реакции Сузуки–Мияуры в частности [30, 32–34] свидетельствует о большой вероятности того, что в каталитических системах этих реакций протекают нелинейные с точки зрения химической кинетики процессы. Например, к ним относится уже упоминавшийся выше процесс дезактивации катализатора в результате агломерации соединений Pd(0). Одна из особенностей таких процессов – их способность к нелинейным эффектам (бифуркациям), что проявляется в повышенной чувствительности реакций к незначительным варьированиям условий реакций. Возникновение такого рода эффектов может поставить под сомнение способность эмпирических математических моделей, к которым, по сути, относятся модели МО, адекватно описывать экспериментальные данные.

В качестве нового аргумента в пользу значимого влияния нелинейных кинетических эф-

фектов на реакцию Сузуки–Мияуры можно рассматривать результаты анализа использованного нами экспериментального датасета методом главных компонент (principal component analysis) (рис. 1). Понижение размерности пространства параметров реакции до двумерного приводит к возникновению трех областей на поверхности главных компонент, соответствующих трем использованным диапазонам температур реакции (серые области на рис. 1), и трем областям, соответствующим типу растворителя (красные области на рис. 1). Это указывает на особую значимость температуры и типа растворителя в ряду параметров реакции. При этом, однако, на поверхности главных компонент не было зафиксировано локализаций экспериментов по такому важнейшему с практической точки зрения параметру реакции, как выход продукта (диапазоны наблюдаемых выходов продукта на рис. 1 отмечены цветом маркеров). Выходы продукта варьировались в широких пределах по всей поверхности главных компонент, в том числе внутри всех вариантов неперекрывающихся областей, за исключением области “60°–этанол”, в которой они были стабильно низкими. Таким образом, локализовать перспективные с точки зрения значений выходов продукта области пространства параметров не представлялось возможным, что, на наш взгляд, является следствием повышенной чувствительности реакции к условиям ее проведения и связано с реализацией нелинейных кинетических эффектов.

Проблема ограниченного набора данных, применяемых для обучения моделей, всегда возникает при использовании для обучения реальных экспериментально измеренных величин, в отличие от датасетов, содержащих исключительно *in silico* данные, полученные расчетным путем [7, 31]. В случае МО в такой ситуации логичным является выбор методов, требующих для своей работы значительно меньшего объема данных. Кроме того, этот выбор должен был учитывать способность методов описать бифуркационные (качественные) изменения режима протекания реакции при малом варьировании входных параметров. Одно из лучших семейств таких методов – ансамбли решающих деревьев (ensembles of decision trees), поскольку они дают возможность построения моделей с достаточно хорошей предсказательной точностью, не требуя для обучения большого количества данных. В связи с ограниченным размером датасета нами был использован наиболее жесткий с точки зрения оценки метрик качества обучения подход,

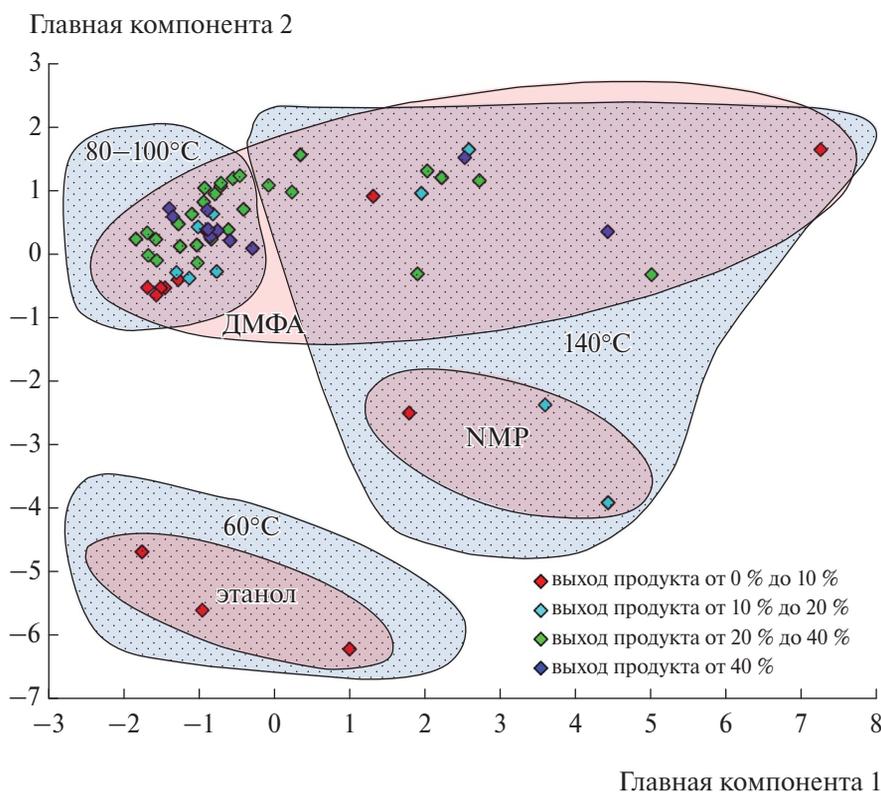


Рис. 1. Результаты анализа экспериментального датасета (60 экспериментов, 15 параметров реакции) методом главных компонент. Серые области соответствуют экспериментам при разных температурах, красные области – экспериментам с разными типами растворителей. Красные точки соответствуют экспериментам с выходами продукта от 0 до 10%, бирюзовые – от 10 до 20%, зеленые – от 20 до 40%, синие – от 40% и выше.

при котором для тренировки моделей применяли 59 различных наборов экспериментов, при этом каждый раз 1 эксперимент выбирали в качестве тестового. Соответственно, процедура тренировки включала 60 итераций типа “тренировка–оценка качества модели”.

Для сравнения итоговых моделей МП и МС были выбраны два типа метрик качества. В качестве первой использовали среднее отклонение предсказанного значения концентрации продукта по окончании реакции от экспериментального значения. Эта метрика предполагала оценку качества описания выхода продукта реакции. Значение метрики для МП составило 0.073, для МС – 0.089. Вторая метрика предусматривала расчет среднего отклонения предсказанной концентрации продукта от экспериментальной в каждом моменте времени для всех имеющихся в датасете экспериментов. В этом случае значение метрики для МП составило 0.051, для МС – 0.063. Найденные значения предлагаемых метрик указывают на близкое качество моделей МС и МП с некоторым превосходством последней. Зависимости концентраций продукта реак-

ции Сузуки–Мияуры в каждый момент времени для включенных в датасет экспериментов, предсказанных с использованием полученных моделей и измеренных экспериментально, представлены на рис. 2.

Поскольку модели МП и МС, построенные с помощью решающих деревьев, представляют собой кусочно-постоянные функции, монотонно изменяющиеся в пространстве переменных параметров датасета, результаты предсказания с их применением в промежуточных областях пространства между точками с известными экспериментальными значениями переменных (задача интерполяции) могут оказаться достаточно грубыми. Альтернативным методом МО, обеспечивающим непрерывность предсказательной способности в используемом для обучения диапазоне переменных входных параметров (в нашем случае, концентраций компонентов реакционной смеси и температуры), может быть применение искусственных нейронных сетей (НС), также способных воспроизводить резкие изменения выходных параметров при незначительном варьировании входных.

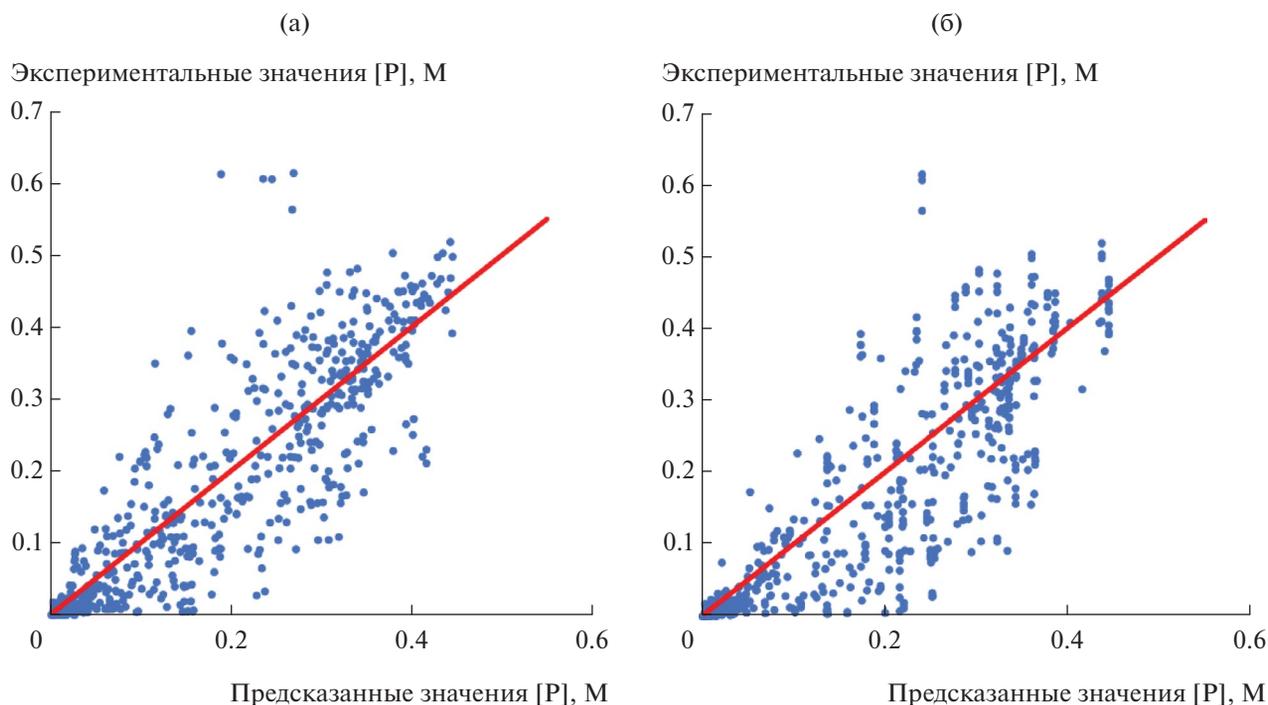


Рис. 2. Зависимости включенных в датасет экспериментально определенных значений концентрации продукта реакции Сузуки–Мияуры (схема 1) от предсказанных с использованием модели МП (а) и рассчитанных по уравнению (1) с применением параметров, предсказанных МС (б).

Однако в силу ограниченности экспериментального датасета прямое применение этого подхода для получения адекватной предсказательной модели оказывается невозможным вследствие нехватки данных для ее тренировки. Для преодоления обозначенных сложностей для обучения полносвязных НС на ограниченных датасетах нами был использован гибридный подход, базирующийся на комбинации ансамблевого метода и НС. Обучение последних проводилось на большом объеме *in silico* данных, полученных с помощью предварительно обученного на реальных экспериментальных данных ансамбля решающих деревьев.

Для этой цели мы выбрали модель МС, результаты тренировки которой представлены на рис. 2б. Для получения датасета, имеющего достаточный для обучения НС размер, из имеющихся в исходном экспериментальном датасете значений входных параметров генерировали их случайные комбинации. 10 000 таких случайных комбинаций (далее строк) из ~350 000 возможных применяли в качестве входных данных для расчета выходных параметров с использованием модели МС, обученной на экспериментальных данных в соответствии с описанной в Экспериментальной части процедурой (рис. 3). Посколь-

ку предсказательная способность модели МС для датасета с экспериментальными данными была удовлетворительной, можно полагать, что предсказательная способность НС, обученной с помощью симулированного датасета, содержащего в качестве входных параметров те же экспериментальные данные в случайных комбинациях, не будет принципиально отличаться от модели МС, обученной методом решающих деревьев. При этом качество описания будет превосходить способности ансамбля, применяемого в МС, для промежуточных областей пространства параметров между экспериментальными точками за счет непрерывности и дифференцируемости НС.

Архитектуру НС выбирали подбором количества слоев, количества нейронов в каждом слое, функций активации, а также подбирая тип оптимизатора (SGD, RMSprop, Adagrad, Adadelta, Adam, Adamax, Nadam) и его шаг. В качестве метрики по аналогии с МП использовали MAE. Количество изменяемых параметров модели варьировалось в диапазоне от 5 000 до 10 000, т.е. таким образом, число таких параметров не превышало числа строк датасета. При этом при добавлении новых слоев нейронов количество нейронов в существующих слоях уменьшалось

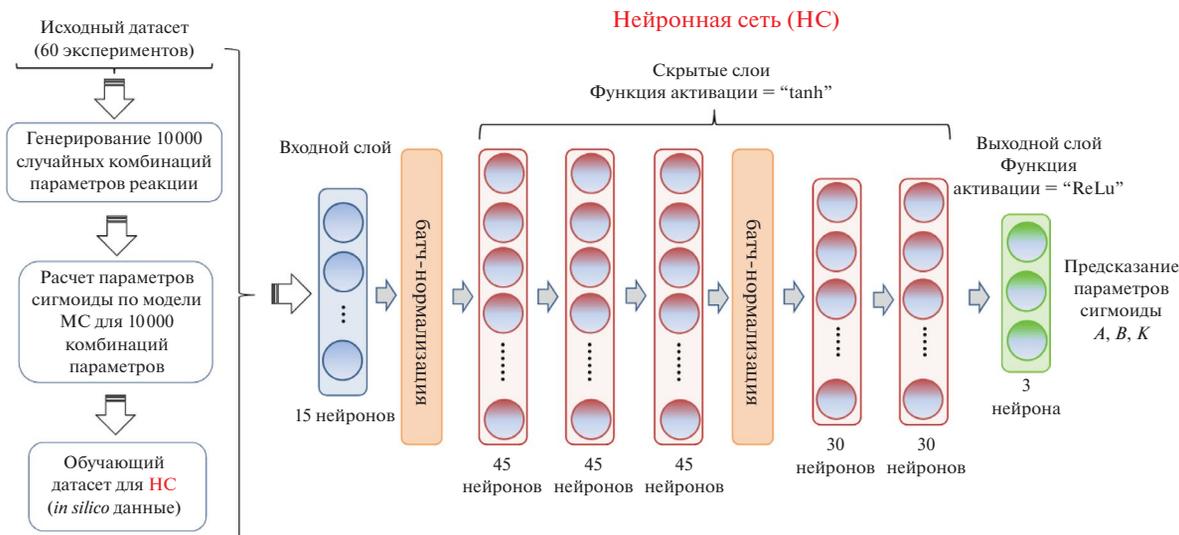


Рис. 3. Подготовка данных для обучения НС с использованием модели МС (слева) и архитектура полносвязной НС, определенная по результатам подбора гиперпараметров.

таким образом, чтобы число параметров находилось в указанных пределах, и количество нейронов в каждом последующем слое было не меньше, чем в следующем. Добавление слоев прекращали при отсутствии улучшения результата тренировки. Для заданного числа слоев количество нейронов варьировалось в соответствии с указанными выше особенностями. Далее добавляли слои батч-нормализации, перебирая их количество и место в последовательности слоев. В конечном варианте использовался оптимизатор Adam (learning rate 0.003). Итоговая модель (рис. 3) содержала 5 скрытых слоев (последовательность из 3 слоев по 45 нейронов и 2 слоев из 30 нейронов), функция активации – гиперболический тангенс, и решающий слой из 3 нейронов с функцией активации ReLu. Также сеть содержала 2 слоя для нормирования входных и выходных данных (батч-нормализация).

В результате обучения НС с применением указанных гиперпараметров достигалось удовлетворительное отклонение выходных параметров, предсказанных НС, от их значений в симулированном датасете (MAE по сумме параметров A, B, K составляло 0.1845 при тестовой выборке 2000 строк, 20% данных). Зависимость значений концентраций продукта реакции Сузуки–Мияуры, рассчитанных по уравнению (1) с параметрами A, B, K , определенными в результате работы обученной НС, от наблюдаемых в каждый момент времени для всех экспериментов, входящих в исходный датасет, представлена на рис. 4.

Таким образом, в результате применения ансамблевых методов в двух различных вариантах – с аппроксимацией интегральных кинетических зависимостей математической функцией (сигмоидой) и непосредственным использованием интегральных кинетических данных о зависимостях концентраций продукта реакции Сузуки–Мияуры при варьировании начальных условий ее проведения – нам удалось получить модели МО, обладающие удовлетворительной предсказатель-

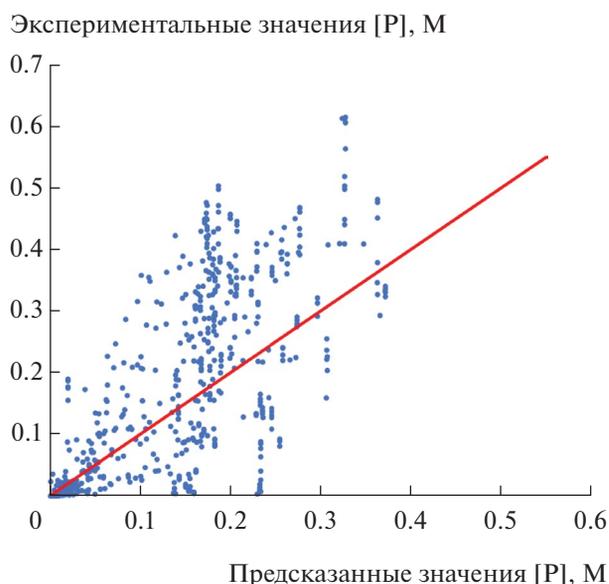


Рис. 4. Зависимость экспериментально определенных значений концентрации продукта реакции Сузуки–Мияуры (схема 1) от рассчитанных по уравнению (1) с использованием параметров уравнения, предсказанных НС.

ной способностью. Гибридный подход на основе комбинирования ансамблевого метода случайного леса и полносвязной НС позволил решить проблему создания модели МО для непрерывного диапазона условий проведения процесса в условиях ограниченного набора исходных данных.

Для обучения всех описанных выше моделей использовались датасеты, содержащие исключительно количественные параметры без включения категориальных переменных. В части компонентов реакционной системы это означает, что входные параметры датасета для каждого эксперимента были представлены полными наборами концентраций компонентов, включая нулевые значения количеств компонентов, которые отсутствовали в данном конкретном эксперименте. Такой подход перестает быть продуктивным, если иметь в виду большие датасеты (Big Data), подразумевающие учет гораздо большего числа компонентов химических систем, например, разных типов предшественников катализаторов, субстратов, добавок и т.п. В этом случае гораздо более эффективным видится применение подходов, которые вообще не накладывают ограничений на число типов компонентов, описываемых той или иной математической моделью. В этом случае неизбежен переход к используемым для МО датасетам, содержащим категориальные параметры. По сути, речь идет о привычных химикам названиях/свойствах веществ, закодированных определенным образом специальными численными идентификаторами в применяемом для МО датасете. Такие идентификаторы могут быть включены в датасет в качестве дескрипторов тех или иных свойств веществ в случае, если они оказываются значимыми для закономерностей протекания химического процесса. Как было отмечено выше, определение подходящего набора дескрипторов свойств компонентов, в том числе катализатора, представляет собой отдельную сложную задачу. Нами была предпринята попытка ее решения путем прямого включения поиска численных значений дескрипторов на этапе обучения модели.

В качестве предшественников катализатора в экспериментальном датасете использовался набор солей двухвалентного палладия. Необходимо отметить, что датасет с точки зрения набора предшественников катализатора являлся несбалансированным, поскольку из 60 включенных в него экспериментов 47 были проведены с применением одного и того же типа предшественника — PdCl_2 (в виде порошка). Соответственно,

в датасете присутствовали данные только 13 экспериментов, проведенных с 4 другими типами предшественников — $\text{Pd}(\text{Acac})_2$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, PdBr_2 (все перечисленные в виде порошка) и предварительно приготовленного раствора PdCl_2 . Категоризация раствора и порошка дихлорида палладия как различных типов предшественника катализатора обусловлена существенными различиями экспериментально наблюдаемой кинетики реакции Сузуки–Мияуры в их присутствии — в случае предварительно растворенного PdCl_2 начальная скорость реакции оказывалась более высокой, что, однако, сопровождалось низкой стабильностью катализатора. Потеря каталитической активности происходила намного быстрее в сравнении с экспериментом в абсолютно аналогичных условиях, но с введением предшественника в виде порошка. Наблюдаемые закономерности подтверждают предположения о ключевой роли процессов дезактивации истинного катализатора в функционировании каталитических систем в реакции с арилхлоридами [35, 36].

С целью балансировки датасета на первоначальном этапе тренировки модели МС данные для 13-ти экспериментов (13 строк с наборами значений параметров реакции) с отличными от порошка PdCl_2 предшественниками катализатора были искусственно продублированы 14 раз для увеличения их значимости в процессе обучения модели. Применение модифицированного таким образом датасета для обучения приводило к уменьшению потерь на строках с этими предшественниками на ~10% относительно варианта обучения без дублирования строк, а также к уменьшению суммарного значения функции потерь $\text{MAE} = 0.113$ в сравнении с $\text{MAE} = 0.115$ без дублирования строк. После этого вместо 5 столбцов в исходном датасете с экспериментальными данными, содержащих значения концентраций каждого из 5 типов предшественников катализатора, вставляли столбец с концентрацией катализатора и столбец со значениями его дескриптора, выполняющего функцию закодированного категориального параметра. Тип катализатора обозначали числами от 1 до 5. Затем перебирали все комбинации наборов пар катализатор–дескриптор (всего 120 комбинаций) и для каждой комбинации обучали 60 моделей по описанному выше для МС алгоритму (60 моделей с ансамблем деревьев, для которых 59 экспериментов использовали в качестве обучающего множества и 1 — в качестве тестового). Критерием качества в этом случае вновь являлся минимум MAE по

Таблица 1. Численные значения и интервалы значимости дескрипторов* палладиевых предшественников катализаторов, определенные в результате обучения полносвязной НС

Предшественник катализатора	Численное значение дескриптора	Интервал значимости дескриптора
PdCl_2 (порошок)	0.481	0.474–0.487
PdCl_2 (раствор)	0.382	0.369–0.393
$\text{Pd}(\text{Acac})_2$	0.356	0.352–0.365
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	0.381	0.361–0.392
PdBr_2	0.368	0.347–0.375

*См. пояснения в тексте.

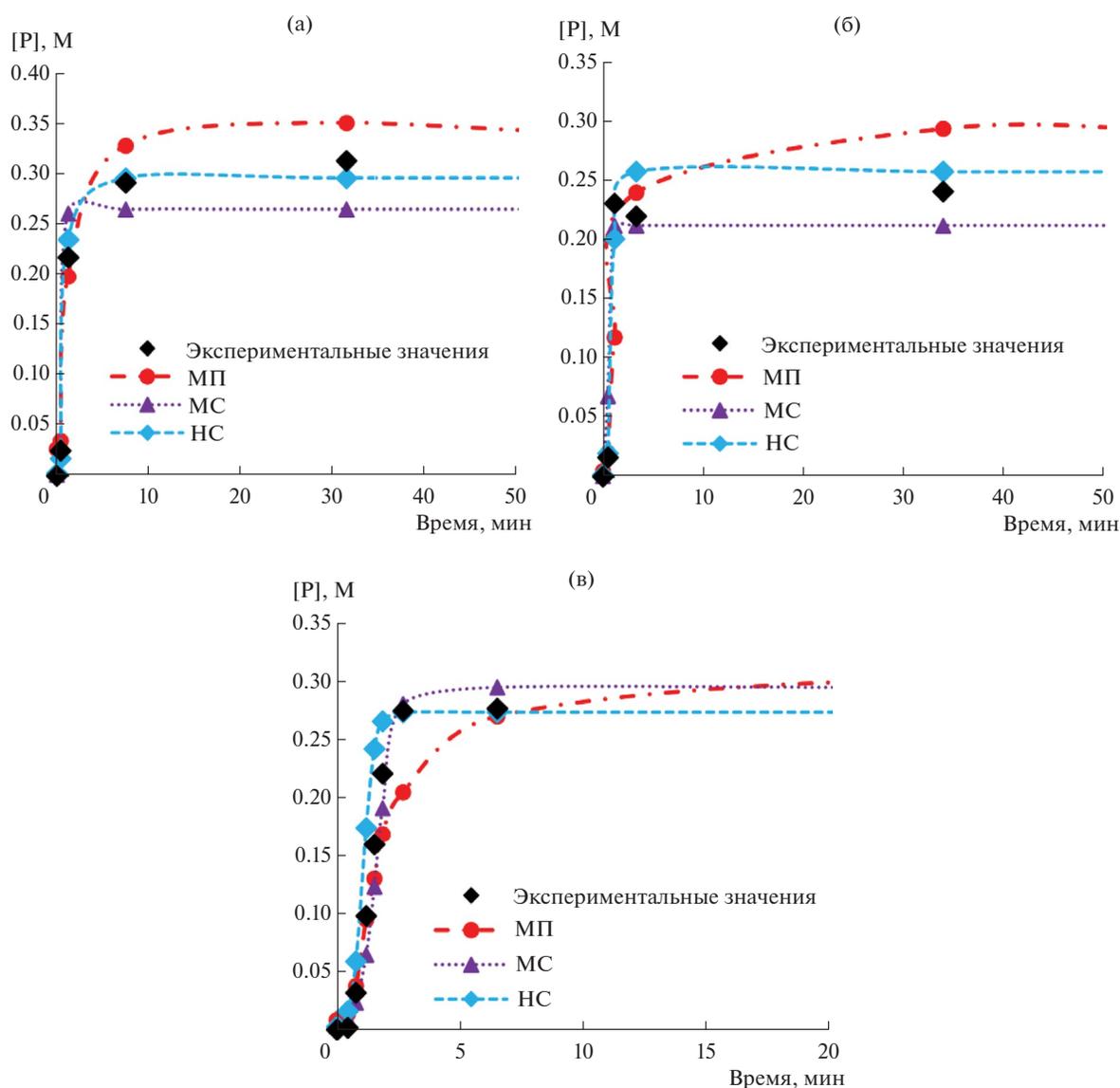


Рис. 5. Примеры экспериментальных и предсказанных интегральных кинетических данных (а–в) о накоплении продукта реакции Сузуки–Мияуры (схема 1) в различных начальных условиях (природа и концентрация основания, субстрата, катализатора). Расчетные значения получены с помощью модели МП, а также моделей МС и НС, использующих дескрипторы катализаторов.

значениям концентраций продукта по окончании реакции. Минимальный MAE был получен на модели, обученной со следующим порядком дескрипторов предшественников катализатора: PdCl_2 (раствор) > PdCl_2 (порошок) > PdBr_2 > $\text{Pd}(\text{Acac})_2$ > $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (от 5 до 1 соответственно). Многократное повторение указанной последовательности действий при обучении приводило к аналогичной последовательности значений дескрипторов, свидетельствуя об устойчивости найденного решения.

Определенный в результате работы модели MC порядок дескрипторов был включен в модель, которая далее была применена для генерирования искусственных данных для обучения НС аналогично описанной выше процедуре – 10 000 случайных комбинаций исходных параметров, составленных из встречающихся в датасете с экспериментальными данными значений, использовались для предсказаний величин концентраций продукта реакции Сузуки–Мияуры с применением модели MC, включающей набор дескрипторов. Полученные данные, в том числе численные значения дескрипторов для каждого типа предшественника катализатора, использовали в качестве обучающего датасета для полносвязной НС. Процедуру обучения проводили многократно с перебором значений дескрипторов с шагом 0.001, отслеживая после каждого цикла величину метрики качества (MAE). Итоговый набор значений дескрипторов, представленный в табл. 1, был определен по наименьшей величине метрики (MAE = 0.0372).

Для примерной оценки точности расчета значений дескрипторов нейронной сетью нами была оценена чувствительность MAE к их возможному изменению, которая оказалась достаточно высокой – величина MAE увеличивалась на 0.01 при варьировании величин дескрипторов в диапазонах, указанных в табл. 1. Определенные таким образом интервалы значений дескрипторов оказывались довольно узкими, позволяя сделать заключение об их значимости при расчете MAE, а, следовательно, о точности их определения в процессе обучения НС в рамках используемой модели. Таким образом, определенные в результате тренировки НС значения дескрипторов позволяют удовлетворительно описывать интегральные кинетические кривые накопления продукта реакции Сузуки–Мияуры, в том числе с применением предшественников катализатора, присутствующих в ограниченном количестве экспериментов в исходном датасете,

используемом для первичного обучения всех описанных в работе моделей. На рис. 5 даны примеры экспериментальных и предсказанных интегральных кинетических данных о накоплении продукта реакции Сузуки–Мияуры, найденных в результате расчета ансамблевыми методами по обученным на кинетических данных моделям МП и МС, а также по модели НС, полученной при использовании гибридного подхода (решающие деревья, нейронная сеть).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в работе результаты показывают, что интегральные кинетические данные о закономерностях протекания реакции во времени могут быть эффективно использованы для создания моделей МО, позволяющих, в отличие от большинства описанных в литературе моделей МО для каталитических реакций, не только удовлетворительно предсказывать величины итоговых значений выходов продуктов по окончании реакции, но и кинетические профили реакций, включая такие ключевые для любого каталитического процесса характеристики, как величина максимальной скорости, протяженность периода индукции/автоускорения, стабильность работы катализатора и, в конечном итоге, время реакции. Эти характеристики являются принципиально важными для управления химическими процессами, в том числе, оптимизации их технологических параметров (например, производительностью реакторов), а также экологических параметров “зеленой” химии (E-factor [37] и иных производных метрик [38]). Разработка моделей МО на основе гибридного подхода, использующего ансамблевые методы для описания пространства ограниченного множества реальных экспериментальных данных, и нейронные сети, обученные на сгенерированных ансамблевыми моделями *in silico* данных большого объема, позволила предсказывать характер кинетических кривых накопления продукта реакции Сузуки–Мияуры с арилхлоридом в условиях применения простейших “безлигандных” каталитических систем на основе солей двухвалентного палладия, для которых характерна повышенная чувствительность кинетики реакции к малым изменениям условий процесса. Кроме того, с использованием описанных подходов удалось решить принципиальную задачу определения дескрипторов предшественников катализатора посредством включения их значений в число тренируемых параметров мо-

делей МО на этапе их обучения. Применение разработанных моделей МО, предсказывающих кинетическое поведение каталитической системы, позволит существенно сократить временные и материальные затраты при планировании экспериментов, направленных на оптимизацию экспериментальных протоколов для повышения эффективности каталитических процессов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 24-23-00382) с использованием оборудования Центра коллективного пользования аналитическим оборудованием ИГУ (<http://ckp-rf.ru/ckp/3264/>).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fitzner M., Wuitschik G., Koller R., Adam J.-M., Schindler T.* // ACS Omega. 2023. V. 8 № 3. P. 3017.
2. *Davies J.C., Pattison D., Hirst J.D.* // J. Mol. Graph. Model. 2023. V. 118. P. 108356.
3. *Zahrt A.F., Henle J.J., Denmark S.E.* // ACS Comb. Sci. 2020. V. 22. № 11. P. 586.
4. *Burés J., Larrosa I.* // Nature. 2023. V. 613. № 7945. P. 689.
5. *Freeze J.G., Kelly H.R., Batista V.S.* // Chem. Rev. 2019. V. 119. № 11. P. 6595.
6. *Orlandi M., Escudero-Casao M., Licini G.* // J. Org. Chem. 2021. V. 86. № 4. P. 3555.
7. *Adebar N., Keupp J., Emenike V. N., Kühlborn J., Vom Dahl L., Möckel R., Smiatek J.* // J. Phys. Chem. A. 2024. V. 128. № 5. P. 929.
8. *Clarke G.E., Firth J.D., Ledingham L.A., Horbaczewskyj C.S., Bourne R.A., Bray J.T.W., Martin P.L., Eastwood J.B., Campbell R., Pagett A., MacQuarrie D.J., Slattery J.M., Lynam J.M., Whitwood A.C., Milani J., Hart S., Wilson J., Fairlamb I.J.S.* // Nat. Commun. 2024. V. 15. № 1. Art. 3968.
9. *Yada A., Matsumura T., Ando Y., Nagata K., Ichinoseki S., Sato K.* // Synlett. 2021. V. 32. № 18. P. 1843.
10. *Gensch T., Dos Passos Gomes G., Friederich P., Peters E., Gaudin T., Pollice R., Jorner K., Nigam A., Lindner-D'Addario M., Sigman M. S., Aspuru-Guzik A.* // J. Am. Chem. Soc. 2022. V. 144. № 3. P. 1205
11. *Mou L.-H., Han T., Smith P.E.S., Sharman E., Jiang J.* // Adv. Sci. 2023. V. 10. № 22. Art. 2301020.
12. *Skoraczyński G., Dittwald P., Miasojedow B., Szymkuć S., Gajewska E.P., Grzybowski, B.A., Gambin A.* // Sci. Rep. 2017. V. 7. № 1. P. 3582.
13. *Raghavan P., Haas B.C., Ruos M.E., Schleinitz J., Doyle A.G., Reisman S.E., Sigman M.S., Coley C.W.* // ACS Cent. Sci. 2023. V. 9. № 12. P. 2196.
14. *Kalikadien A.V., Mirza A., Hossaini A.N., Sreenithya A., Pidko E.A.* // ChemPlusChem. 2024. V. 89. № 7. Art. e202300702.
15. *Chan K., Ta L.T., Huang Y., Su H., Lin Z.* // Molecules. 2023. V. 28. № 12. Art. 4730.
16. *Jorner K., Brinck T., Norrby P.-O., Buttar D.* // Chem. Sci. 2021. V. 12. № 3. P. 1163.
17. *Gladstone J.H.* // Sci. Am. 2023. V. 16. № 408 supp. P. 6511.
18. *Cammarota R.C., Liu W., Bacsa J., Davies H.M.L., Sigman M.S.* // J. Am. Chem. Soc. 2022. V. 144. № 4. P. 1881.
19. *Lustosa D.M., Milo A.* // ACS Catal. 2022. V. 12. № 13. P. 7886.
20. *Durand D.J., Fe N.* // Chem. Rev. 2019. V. 119. № 11. P. 6561.
21. *Caldeweyher E., Elkin M., Gheibi G., Johansson M., Sköld C., Norrby P.-O., Hartwig J.F.* // J. Am. Chem. Soc. 2023. V. 145. № 31. P. 17367.
22. *Taniike T., Fujiwara A., Nakanowatari S., García-Escobar F., Takahashi K.* // Commun. Chem. 2024. V. 7. № 1. P. 11.
23. *Ebi T., Sen A., Dhital R.N., Yamada Y.M.A., Kaneko H.* // ACS Omega. 2021. V. 6. № 41. P. 27578.
24. *Suzuki A.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. P. 6722.
25. *Новиковский А.Б.* // Вестник ИБ Коми НЦ УрО РАН. 2018. С. 26. (*Novakovskiy A.B.* // Vestnik of Institute of Biology Komi Scientific Centre of the Ural Branch of RAS. 2018. P. 26.)
26. *Pedregosa F., Varoquaux G., Gramfort A., Michel V., Thirion B., Grisel O., Blondel M., Prettenhofer P., Weiss R., Dubourg V., Vanderplas J., Passos A., Cournapeau D., Brucher M., Perrot M., Duchesnay É.* // J. Mach. Learn. Res. 2011. V. 12. № 85. P. 2825.
27. *Grebennikov N.O., Boiko D.A., Prima D.O., Madiyeva M., Minyaev M.E., Ananikov V.P.* // J. Catal. 2024. V. 429. Art. 115240.
28. *Biffis A., Centomo P., Del Zotto A., Zecca M.* // Chem. Rev. 2018. V. 118. № 4. P. 2249.
29. *Widgren J.A., Finke R.G.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2003. V. 198. № 1–2. P. 317.
30. *Schmidt A.F., Al Halaiqa A., Smirnov V.V.* // Synlett. 2006. № 18. P. 2861.
31. *Shim E., Tewari A., Cernak T., Zimmerman P.M.* // J. Chem. Inf. Model. 2023. V. 63. № 12. P. 3659.
32. *Schmidt A.F., Al-Halalqa A., Smirnov V.V.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2006. V. 250. № 1–2. P. 131.

33. Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V., Vidyeva E.V., Lagoda N.A. // *Mol. Catal.* 2021. V. 499. Art. 111321.
34. Курохтина А.А., Ларина Е.В., Лагода Н.А., Шмидт А.Ф. // *Кинетика и катализ.* 2022. Т. 63. № 5. С. 614. (Kurokhtina A.A., Larina E.V., Lagoda N.A., Schmidt A.F. // *Kinet. Catal.* 2022. V. 63. № 5. P. 543.)
35. Galushko A.S., Prima D.O., Burykina J.V., Ananikov V.P. // *Inorg. Chem. Front.* 2021. V. 8. № 3. P. 620.
36. Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V., Lagoda N.A. // *Organometallics.* 2023. V. 42. № 24. P. 3442.
37. Sheldon R.A. // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2018. V. 6. № 1. P. 32.
38. Mercer S.M., Andraos J., Jessop P.G. // *J. Chem. Educ.* 2012. V. 89. № 2. P. 215.

The Determination of Descriptors for Catalytic Systems in Machine Learning Models Using Kinetic Experimental Data

A. F. Schmidt^{1, *}, N. A. Sidorov¹, A. A. Kurokhtina¹, E. V. Larina¹, N. A. Lagoda¹

¹*Irkutsk State University, Chemical Department,
K. Marx str., 1, Irkutsk, 664003 Russia*

**e-mail: aschmidt@chem.isu.ru*

The problem of selection and determining the values of descriptors for the properties of chemical reactions components in mathematical models for chemical processes is one of the essential ones when creating machine learning (ML) models used to describe and predict the functioning patterns of chemical systems. Current practice in the field mainly involves the use as the descriptors physical and chemical characteristics of the components of reaction systems (ionic radii, bond lengths, energies, and other parameters related to the structure and properties of specific molecules or particles) determined experimentally or by calculation. This work presents the results of the predicting of the integral kinetic dependences, as well as approaches to determine the values of descriptors for characterizing the properties of a set of simple palladium catalyst precursors when used in the Suzuki–Miyaura reaction. The problem stated has been solved by creating the ML models that take into account experimental kinetic data. The descriptors obtained as a result of training the models make it possible to satisfactorily describe the kinetic patterns of the Suzuki–Miyaura reaction with aryl chlorides under the so-called “ligand-free” catalytic conditions possessing higher sensitivity of the reaction to small changes in the conditions.

Keywords: catalysis, machine learning, Suzuki–Miyaura reaction, palladium, kinetics

УДК 547: 546УДК.98:541.128

ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЕ ЧАСТИЦЫ ПАЛЛАДИЯ, НАНЕСЕННЫЕ НА СИБУНИТ ЛАЗЕРНЫМ ЭЛЕКТРОДИСПЕРГИРОВАНИЕМ, В КАТАЛИЗЕ РЕАКЦИИ СУЗУКИ–МИЯУРЫ

© 2024 г. А. Ф. Шмидт^{a, *}, А. А. Курохтина^a, Е. В. Ларина^a, Н. А. Лагода^a,
Т. А. Григорьева^a, И. Н. Кротова^b, К. И. Маслаков^b, С. А. Николаев^b, С. А. Гуревич^c,
Д. А. Явсин^c, Т. Н. Ростовщикова^b

^aФГБОУ ВО Иркутский государственный университет, химический факультет,
ул. К. Маркса, 1, Иркутск, 664033 Россия

^bФГБОУ ВО Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
Ленинские горы, 1, стр. 3, ГСП-1, Москва, 119991 Россия

^cФГБУН Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН,
Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

*e-mail: aschmidt@chem.isu.ru

Поступила в редакцию 21.08.2024 г.

После доработки 13.09.2024 г.

Принята к публикации 13.09.2024 г.

В работе представлены результаты исследования кинетики реакции Сузуки–Мияуры с арилбромидами в присутствии серии палладиевых предшественников катализатора с низким содержанием металла (10^{-2} – 10^{-1} мас. %), нанесенного на поверхность углеродного носителя (Сибунита) методом лазерного электродиспергирования. Найденные закономерности активности и стабильности синтезированных катализаторов, а также их дифференциальной селективности в совокупности с анализом изменений состояния катализаторов до и после окончания каталитической реакции позволяют сделать вывод об определяющем вкладе в катализ наночастиц и отдельных атомов палладия, находящихся на поверхности углеродного носителя.

Ключевые слова: реакция Сузуки–Мияуры, палладий, гетерогенные катализаторы, лазерное электродиспергирование, кинетика, дифференциальная селективность, механизм, ПЭМ, РФЭС

DOI: 10.31857/S0453881124030085, EDN: RVNKEV

ВВЕДЕНИЕ

Разработка высокоактивных и селективных катализаторов для реакции Сузуки–Мияуры, широко применяемой в производстве современных продуктов тонкого каталитического органического синтеза с учетом требований “зеленой химии” [1–3], ведется в течение нескольких десятков лет. При этом фундаментальный вопрос

о природе активных частиц, ответственных за катализ, без решения которого направленный поиск эффективных каталитических систем невозможен, до сих пор не имеет однозначного ответа [4–6]. На наш взгляд, наиболее корректной в случае реакции Сузуки–Мияуры представляется концепция “коктейля катализаторов”, предполагающая существование нескольких активных форм палладия, находящихся в жидкой фазе или на поверхности гетерогенного (включая наноразмерный) катализатора, вносящих различный вклад в конверсию субстрата в продукты [7, 8]. В случае использования в качестве предшественника катализатора гетерогенных систем решение вопроса о природе и путях формирования каталитически активных форм особенно затруднено тем фактом, что методы и условия синтеза таких предшественников определяют дисперс-

Сокращения и обозначения: ААС – атомно-абсорбционная спектроскопия; ДМФА – *N,N*-диметилформамид; ДС – дифференциальная селективность; ЛЭД – лазерное электродиспергирование; ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; ЭДА – энергодисперсионный анализ; ВЕТ – метод расчета удельной площади поверхности Брунауэра–Эммета–Теллера; ВЈН – метод расчета распределения мезопор по размерам Баррета–Джойнера–Халенда; TON – число оборотов катализатора; TOF – частота оборотов катализатора.

ность, строение катализаторов и, соответственно, пути их эволюции в реакционных условиях и механизм действия. К тому же гетерогенные каталитические системы являются плохоопределенными (“poorly defined”) [9] и, как правило, включают активные центры разной природы. Упростить решение задачи можно с помощью специальных методов формирования катализаторов, в которых практически все центры являются однородными по форме, размеру и строению, в совокупности с кинетическими методами, позволяющими получать достоверные данные об особенностях механизма каталитического процесса. В настоящей работе кинетический подход применен для исследования особенностей протекания реакции Сузуки–Мияуры на гетерогенных палладиевых предшественниках катализатора, синтезированных методом лазерного электродиспергирования (ЛЭД). Этот метод основан на формировании металлических наночастиц в результате деления капель металла, инжесктированных с поверхности мишени под действием лазерного излучения. Последующее нанесение наночастиц в вакууме на поверхность носителей позволяет получать “корочковые” катализаторы [10–12], наилучшим образом соответствующие задачам работы. Специфика метода нанесения определяет их уникальную структуру, включающую однородные по размеру и форме высокодисперсные частицы металла, равномерно распределенные по внешней поверхности носителя. Такие каталитические системы соответствуют характеристикам так называемых одноцентровых катализаторов (single site heterogeneous catalysts [13]) и являются удобной моделью для проведения кинетических исследований, включая исследования механизма катализа.

Полученные этим методом катализаторы на основе палладия с чрезвычайно низким содержанием металла (до 0.001 мас. %) обладают необычно высокой активностью в ряде экологически важных процессов, таких как окисление монооксида углерода, окисление углеводородов и гидрохлорирование [14, 15]. Кроме того, они оказались устойчивы к агрегации даже в условиях повышенных температур [16]. Улучшенные свойства катализаторов, полученных осаждением наночастиц палладия на оксид алюминия и углеродный носитель Сибунит с использованием метода ЛЭД, обнаружены в процессе гидрохлорирования хлорбензола [12, 17, 18]. Этот процесс основан на замещении атомов хлора в хлоруглеводородах на водород и протекает с разрывом связи C–Cl и выделением HCl,

при этом, в отличие от традиционных химически синтезированных катализаторов, отравления катализатора под действием выделяющегося HCl не происходит [17]. Существенное достоинство метода ЛЭД заключается также в возможности анализировать факторы, влияющие на каталитическое поведение образцов с разным содержанием металла, с исключением из рассмотрения размерного эффекта [10, 19]. Размер частиц, формируемых этим методом, определяется только работой выхода электрона данного металла и не зависит от типа носителя и степени заполнения его поверхности. Дисперсность катализаторов, приготовленных другими методами, и, соответственно, каталитические свойства сильно зависят от содержания металла [20].

Недавно была показана возможность использования метода ЛЭД для синтеза низкопроцентных Pd катализаторов на оксидных носителях, демонстрирующих высокую эффективность в реакции Сузуки–Мияуры [21]. При этом кинетические закономерности превращения арилбромидов в этом процессе, а именно чувствительность дифференциальной селективности к составу и строению нанесенного гетерогенного предшественника катализатора, позволили сделать заключение о существенном вкладе гетерогенного механизма катализа на поверхности нанесенных палладийсодержащих систем разных типов [22], в том числе катализаторов на оксиде алюминия, включающих наночастицы Pd⁰, приготовленные методом ЛЭД и традиционным методом пропитки, а также систем на основе PdCl₂, иммобилизованного на поверхности SiO₂ с применением ионной жидкости.

В реакциях кросс-сочетания, к которым также относится реакция Сузуки–Мияуры, в качестве носителей для гетерогенных предшественников катализатора, чаще используют углеродные материалы [23, 24], поэтому в настоящей работе рассмотрены возможности метода ЛЭД для получения высокодисперсных Pd предшественников катализаторов на синтетическом углеродном носителе типа Сибунит [25] с целью определения основных закономерностей протекания реакции Сузуки–Мияуры. Приготовлены серии гетерогенных предшественников катализатора с малым содержанием активного компонента, в которых варьировали величины загрузки палладия и размера гранул Сибунита. При этом наиболее крупные гранулы размером 2 мм служили для получения образцов с наименьшим содержанием палладия (примерно 0.01 мас. %), а бóльшие

количества палладия (около 0.1 мас. %) наносили на мелкие гранулы размером 0.5 мм. Таким образом достигали близкой степени заполнения поверхности носителя частицами металла при его разных содержаниях, поскольку этот фактор также может оказывать влияние на поведение “корочковых” катализаторов [10, 19]. Для образцов с промежуточным содержанием палладия 0.04 мас. % использовали гранулы Сибунита разного размера. Морфологию и строение приготовленных предшественников Pd/C изучали методами низкотемпературной адсорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Кинетические закономерности реакции Сузуки–Мияуры с применением серии полученных палладиевых катализаторов определяли в условиях конкурентного эксперимента с использованием пары конкурирующих арилбромидов. Конкурентный вариант проведения реакции позволял фиксировать частоту (TOF) и число (TON) оборотов катализатора, характеризующих его активность и стабильность/производительность, соответственно [26]. Однако кроме этих традиционных количественных характеристик катализаторов в конкурентной реакции появлялась возможность оценки величины дифференциальной селективности (ДС) реакции по конкурирующим субстратам на основе анализа фазовых траекторий реакций [27] для получения новых данных о превращениях палладия в так называемых “безлигандных” условиях реакции Сузуки–Мияуры и роли применяемых гетерогенных предшественников в катализе. Использование совокупности перечисленных подходов позволило установить взаимосвязь строения и свойств образцов, включающих разное количество палладия в виде наночастиц строго определенного размера, и проанализировать при-

роду истинного катализатора – находящегося на поверхности носителя или переходящего в фазу раствора под влиянием компонентов реакционной среды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Наночастицы палладия наносили методом ЛЭД, как описано в работах [21, 22] на синтетический пористый углеродный носитель отечественного производства Сибунит [25]. Использовали гранулы Сибунита размером 2.0, 1.0 и 0.5 мм. Количество осажденного на поверхность гранул палладия регулировали временем нанесения в соответствии с полученными ранее калибровочными зависимостями массы металла от времени нанесения [15]. Дополнительно содержание металла контролировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). Найденные значения приведены в табл. 1 вместе с текстурными характеристиками (удельная площадь поверхности ($S_{уд}$) и объем пор ($V_{пор}$)) образцов катализаторов и их обозначениями. Например, обозначение 0.007Pd/C-2 соответствует тому, что экспериментально установленное количество нанесенного палладия составляет 0.007 мас. % Pd на гранулах размером 2 мм. Пониженное содержание палладия, определенное экспериментально, по сравнению с расчетными значениями (0.01, 0.05 и 0.1 мас. %) может быть связано с тем, что при нанесении меньшая часть палладия попадает непосредственно на дно кюветы, а не на гранулы носителя.

В качестве образца сравнения использовали нанесенный палладиевый катализатор на Сибуните с размером гранул 0.16–0.25 мм и содержанием Pd 4 мас. % (4Pd/C), приготовленный стан-

Таблица 1. Состав и текстурные характеристики Сибунита (С) с диаметром гранул (D) и образцов Pd/C, полученных методом ЛЭД

Образец	0.007Pd/C-2	0.04Pd/C-2	0.04Pd/C-1	0.04Pd/C-0.5	0.08Pd/C-0.5
Pd, мас. %, ААС	0.007	0.041	0.040	0.038	0.081
D^C , мм	2.0	2.0	1.0	0.5	0.5
$S_{уд}^C$, м ² /г	359	359	281	–	238
$S_{уд}^{Pd/C}$, м ² /г	350	340	342	–	320
$V_{пор}^C$, см ³ /г	0.57	0.57	0.32	–	0.23
$V_{пор}^{Pd/C}$, см ³ /г	0.55	0.51	0.41	–	0.37

дартным методом пропитки из ацетата палладия с последующей термообработкой и восстановлением муравьиной кислотой, как описано в [22].

Характеристика образцов катализаторов

Содержание палладия в образцах анализировали методом ААС на приборе Thermo ice 3000 spectrometer (“Thermo Fisher Scientific”, США) в растворе после обработки полученных катализаторов царской водкой при нагревании.

Текстурные характеристики исходных носителей и полученных образцов палладиевых катализаторов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе ASAP 2020 Plus (“Micrometrics”, США). Объем пор находили при $P/P_0 = 0.995$. Удельную площадь поверхности и объем пор рассчитывали с помощью встроенного программного обеспечения по методам Бруннауэра–Эммета–Теллера (ВЕТ) и Баррета–Джойнера–Халенда (ВН) соответственно.

Микрофотографии ПЭМ получали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEM 2100F/UHR (“JEOL”, Япония) с разрешающей способностью 0.2 нм и максимальной кратностью увеличения $\times 10^6$ раз, снабженном приставкой JED–2300 для энергодисперсионного анализа (ЭДА). Подготовка образцов для анализа и обработка полученных изображений аналогичны описанным ранее для Pd-модифицированных цеолитов [14]. Межплоскостные расстояния измеряли с помощью обработки микрофотографий в программе Image J 1.47. Идентификацию кристаллической структуры областей упорядоченных атомов проводили с помощью базы данных ICDD.

Анализ образцов до и после катализа методом РФЭС осуществляли на спектрометре Axis Ultra DLD (“Kratos Analytical”, Великобритания) с использованием монохроматического источника излучения AlK_{α} ($h\nu = 1486.7$ эВ, 150 Вт). Энергии пропускания анализатора составляли 160 эВ для обзорного спектра и 40 эВ для спектров высокого разрешения. Образцы при исследовании были в хорошем электрическом контакте с держателем, что обеспечивало отсутствие зарядки, поэтому нейтрализатор при съемке спектров не применяли и энергетическую калибровку спектров не проводили.

Каталитические эксперименты

Реакцию Сузуки–Мияуры проводили как описано в [21, 22]. Конкурирующие субстраты –

4-бромацетофенон и бромбензол (по 5 ммоль каждого) – и нафталин в качестве внутреннего стандарта для хроматографии (1 ммоль) растворяли при комнатной температуре в 5 мл ДМФА. Полученный раствор вводили в стеклянный реактор, снабженный резиновой мембраной и магнитной мешалкой, содержащий фенолборную кислоту (5 ммоль), ацетат натрия в качестве основания (6.5 ммоль) и палладиевый предшественник катализатора (0.08 мкмоль палладия). Начинали реакцию, помещая реактор в предварительно нагретую до 140°C масляную баню при перемешивании (477.5 об/мин). Пробы реакционной смеси для хроматографического анализа периодически отбирали из реактора с помощью шприца с металлической иглой. Продолжительность каталитических реакций составляла 5–7 ч.

Подбор частоты оборотов мешалки для достижения кинетического режима протекания реакции был осуществлен в предварительных экспериментах (интегральные кинетические кривые расходования конкурирующих субстратов при дальнейшем увеличении частоты оборотов перемешивания не изменялись). Материальный баланс рассчитывали в каждой пробе реакционной смеси с учетом количества израсходовавшихся арилгалогенидов и образовавшихся в результате реакции биариллов. Отклонения от теоретического значения не превышали 5%. Расчет материального баланса позволял сделать однозначное заключение о том, что в реакции с применением незамещенного бромбензола и фенолборной кислоты дифенил образуется исключительно в результате их перекрестного сочетания (исключая образование дифенила в реакции окислительного гомосочетания фенолборной кислоты или восстановительного гомосочетания бромбензола).

Все эксперименты проводили без использования инертной атмосферы. Пробы реакционной смеси анализировали на газожидкостном хроматографе Кристалл 5000 (“Хроматэк”, Россия, ДИП, колонка НР-5 15 м) и хромато-масс-спектрометре GC-MS QP-2010 Ultra (“Shimadzu”, Япония) с ионизацией электронным ударом (энергия ионизации – 70 эВ, колонка GsBP-5MS размером 0.25 мкм \times 0.25 мм \times 30 м, газ-носитель – гелий) с программированным нагревом от 100 до 250°C. Полученные масс-спектры сравнивали с библиотечными (библиотеки сравнения Wiley, NIST, NIST05). Количественный состав проб вычисляли методом внутреннего стандарта

(внутренний стандарт – нафталин) с применением калибровки по аутентичным образцам.

Математическую обработку кинетических данных, аппроксимацию фазовых траекторий и регрессионный анализ получаемых данных осуществляли с помощью средств программы Microsoft Excel 2007 [28]. Значения частоты оборотов катализатора (TOF) рассчитывали как отношение суммарного числа молей продуктов, образующихся из конкурирующих арилбромидов, к числу молей палладия в минуту на этапе максимальной каталитической активности. Значения числа оборотов катализатора (TON) определяли как отношение суммарного числа молей продуктов, образующихся из конкурирующих арилбромидов, к числу молей палладия к моменту окончания (остановки) каталитической реакции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура катализаторов

Текстурные характеристики исходного Сибунита с гранулами разного размера и приготовленных методом ЛЭД образцов Pd/C сопоставлены в табл. 1. Видно, что нанесение небольших количеств палладия до 0.04 мас. % мало влияет на текстурные свойства крупных гранул носителя, что является закономерным, учитывая малые количества и, как будет показано ниже, высокую дисперсность нанесенного палладия. Введение палладия на более мелкие гранулы (1.0 и 0.5 мм) увеличивает удельную площадь поверхности и объем пор, что, вероятно, обусловлено дополнительным вкладом от высокодисперсных частиц палладия. В результате значения, полученные для Pd/C, оказались сопоставимы между собой, что позволяет в дальнейшем исключить текстурные характеристики образцов как возможный фактор влияния на каталитическую активность. Кроме того, учет этой особенности серии полученных предшественников катализаторов оказывается чрезвычайно важным при интерпретации результатов кинетического исследования (см. ниже).

Типичные ПЭМ-изображения катализаторов ЛЭД приведены на рис. 1 на примере образца 0.08Pd/C-0.5. Из рис. 1а видно, что образец содержит глобулы размером от 100 до 200 нм. Характер изображений свидетельствует о сильно дефектной слоистой структуре sp^2 -углеродного материала. Для отдельных областей упорядоченных атомов на поверхности глобул можно

оценить межплоскостное расстояние, оно составляет 3.6 Å, что близко к таковому в грани C(002) (JNPR 2018, MicroMeso2020). На основании этих данных можно отнести глобулы к матрице носителя (Сибунит). На светлом фоне присутствуют высокодисперсные сферические темные частицы, равномерно распределенные по поверхности носителя, что хорошо заметно на снимках высокого разрешения (рис. 1б–1г). Межплоскостное расстояние для областей упорядоченных атомов на поверхности нанесенных частиц (рис. 1б) равно 2.2 Å, что близко к таковому для плоскостей (111) в металлическом Pd (JCPDS 65-6174, $d = 2.24$ Å). Следовательно, темные наночастицы включают Pd. Полученный вывод согласуется с данными ЭДА (рис. 2а–2г). Гистограммы распределения Pd-частиц по размерам и среднего расстояние между ними приведены на рис. 2д, 2е. Из гистограмм видно, что примерно 70% всех частиц лежат в интервале размеров от 1.5 до 2 нм, средний размер частиц составляет 1.8 нм, а среднее расстояние между двумя индивидуальными частицами равно 2 нм.

На рис. 3 представлены ПЭМ-изображения образцов с различным содержанием палладия на гранулах Сибунита разного размера. Все изображения имеют схожий вид, на поверхности глобул Сибунита равномерно распределены темные частицы палладия. Согласно рассчитанным гистограммам (не приведены) во всех случаях средний размер частиц составляет 1.8 нм, а среднее расстояние между индивидуальными частицами близко к 2 нм. Размер около 2 нм характерен для наночастиц палладия, нанесенных методом ЛЭД на другие носители, в частности, цеолиты и оксид алюминия [14–17, 22]. Независимость размера частиц от содержания металла и выбора носителя является важнейшей особенностью метода ЛЭД [10], что позволяет исключить влияние размерного фактора на каталитическую активность образцов.

На рис. 4 и 5 приведены микрофотографии ПЭМ и данные ПЭМ-ЭДА для пропиточного образца сравнения 4Pd/C. По данным ЭДА (рис. 5), темные частицы (рис. 4а–4в) также соответствуют палладию. Межплоскостное расстояние для областей упорядоченных атомов на их поверхности (рис. 4г, 4д) равно 2.2 Å, что близко к таковому для плоскостей (111) в металлическом Pd (JCPDS 65-6174, $d = 2.24$ Å), как и в случае ЛЭД-образцов. Однако, в отличие от них, в пропиточном образце со значительно большим содержанием Pd присутствуют более

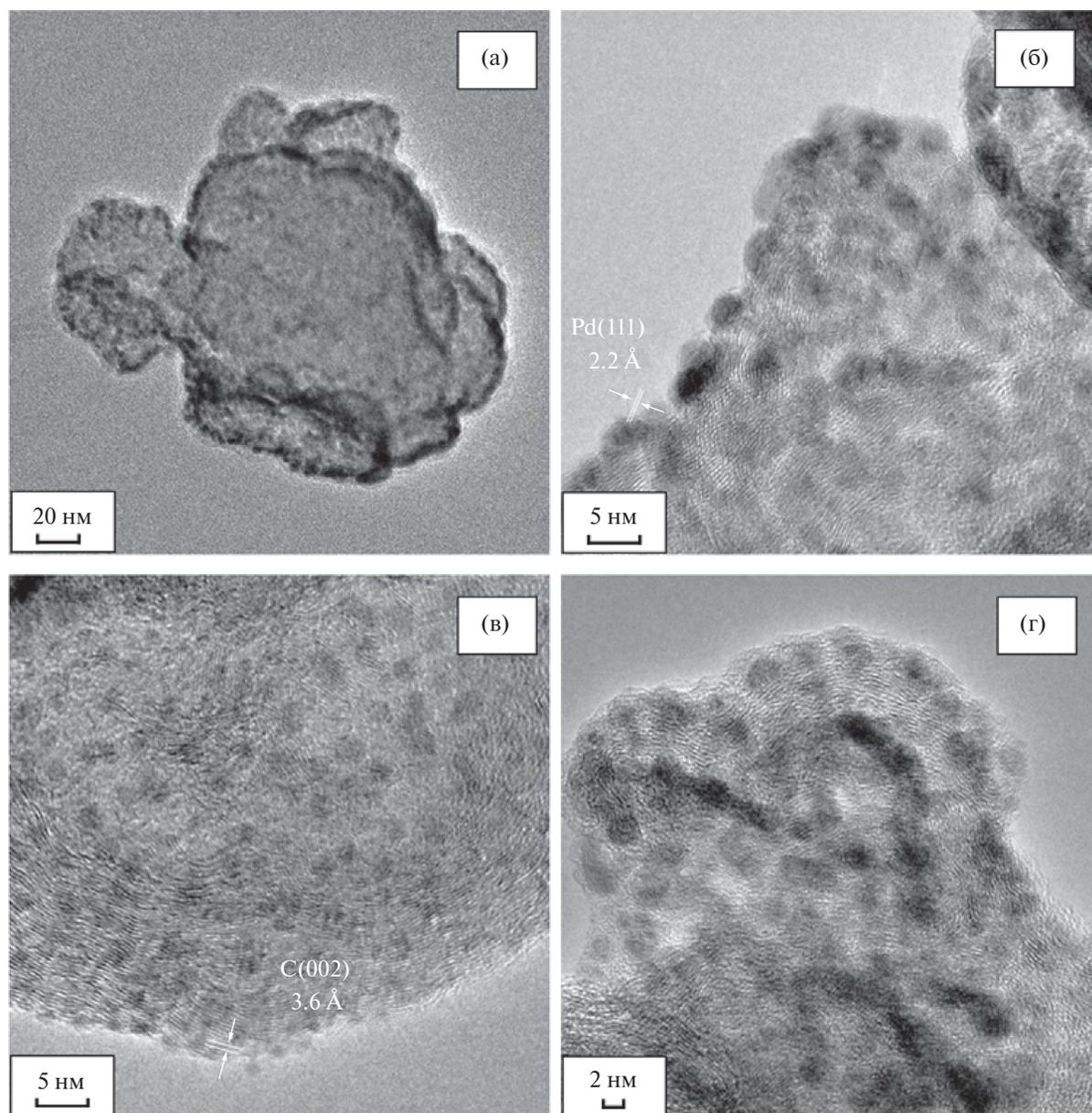


Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ различного разрешения (а–г) образца 0.08Pd/C-0.5.

крупные частицы и их агрегаты. Хотя распределение частиц по размерам (рис. 4е) мономодальное со средним размером около 15 нм, их расположение на поверхности менее равномерное по сравнению с образцами ЛЭД, что отчетливо видно на микрофотографиях (рис. 4а–4в) и карте распределения Pd (рис. 5е). Помимо индивидуальных частиц, на поверхности образца присутствует незначительное количество достаточно крупных агрегатов Pd-частиц, размер которых варьируется от 40 до 100 нм. Доля агрегатов составляет примерно 5% от общего числа индивидуальных частиц.

Исходные образцы носителя Сибунита и катализаторы Pd/C изучали методом РФЭС. В обзорных РФЭС-спектрах в основном наблюдаются линии углерода, палладия и кислорода. Содержание кислорода на поверхности Сибунитов по данным РФЭС не превышает 1–2 ат. %. Достоверно определить содержание кислорода на поверхности катализаторов Pd/C не представляется возможным из-за наложения на линию O1s более интенсивной линии Pd3p_{5/2}. Спектры C1s исходных Сибунитов (не приведены) сходны и демонстрируют характерную для sp²-углерода ассиметричную линию с энергией связи (E_{св})

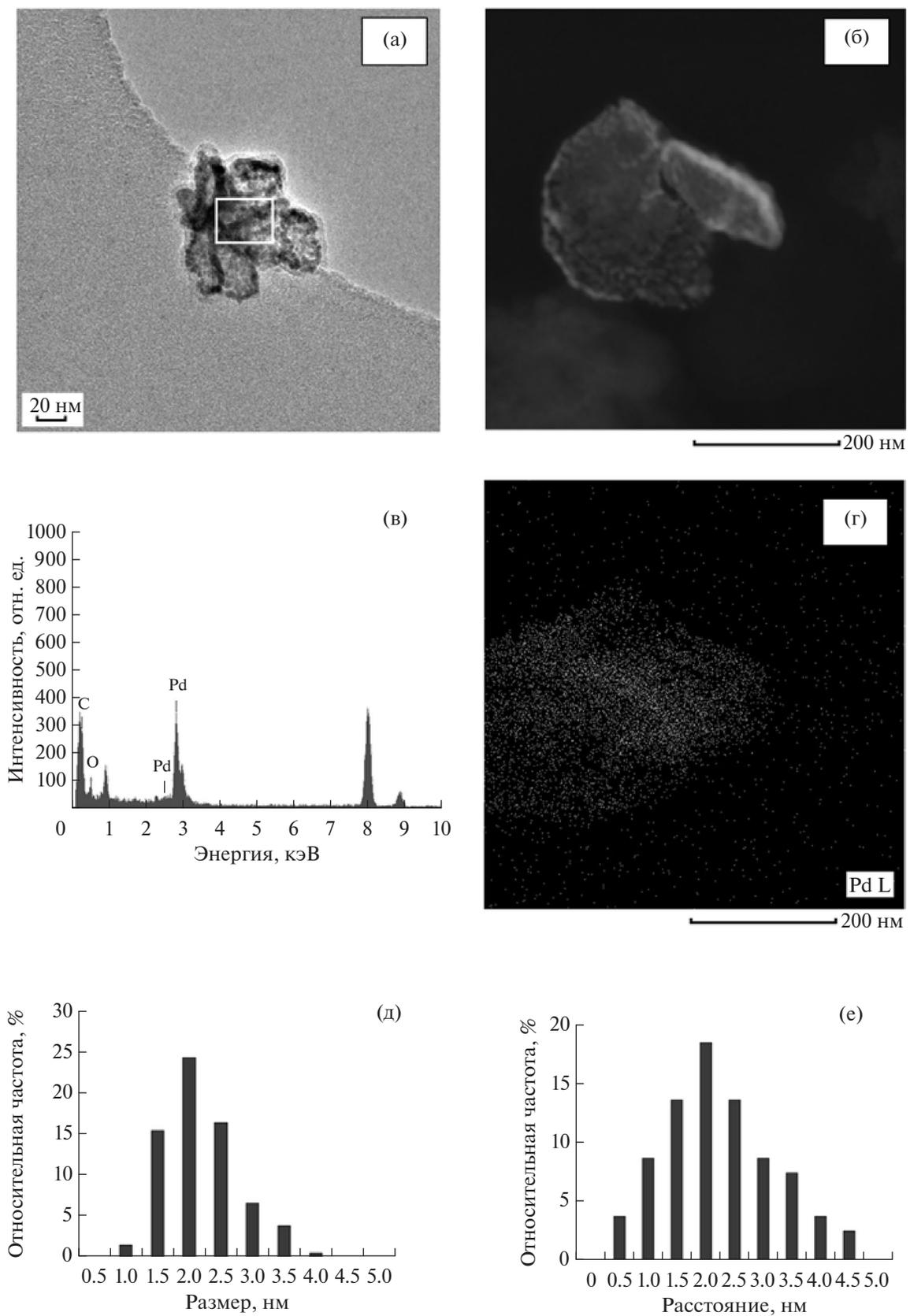


Рис. 2. Микрофотографии ПЭМ образца 0.08Pd/C-0.5 (а, б); спектр ЭДА (в) выделенной на снимке (а) области; карта распределения Pd (г) на снимке (б); гистограммы распределений частиц Pd по размерам (д) и расстояний между ближайшими частицами (е).

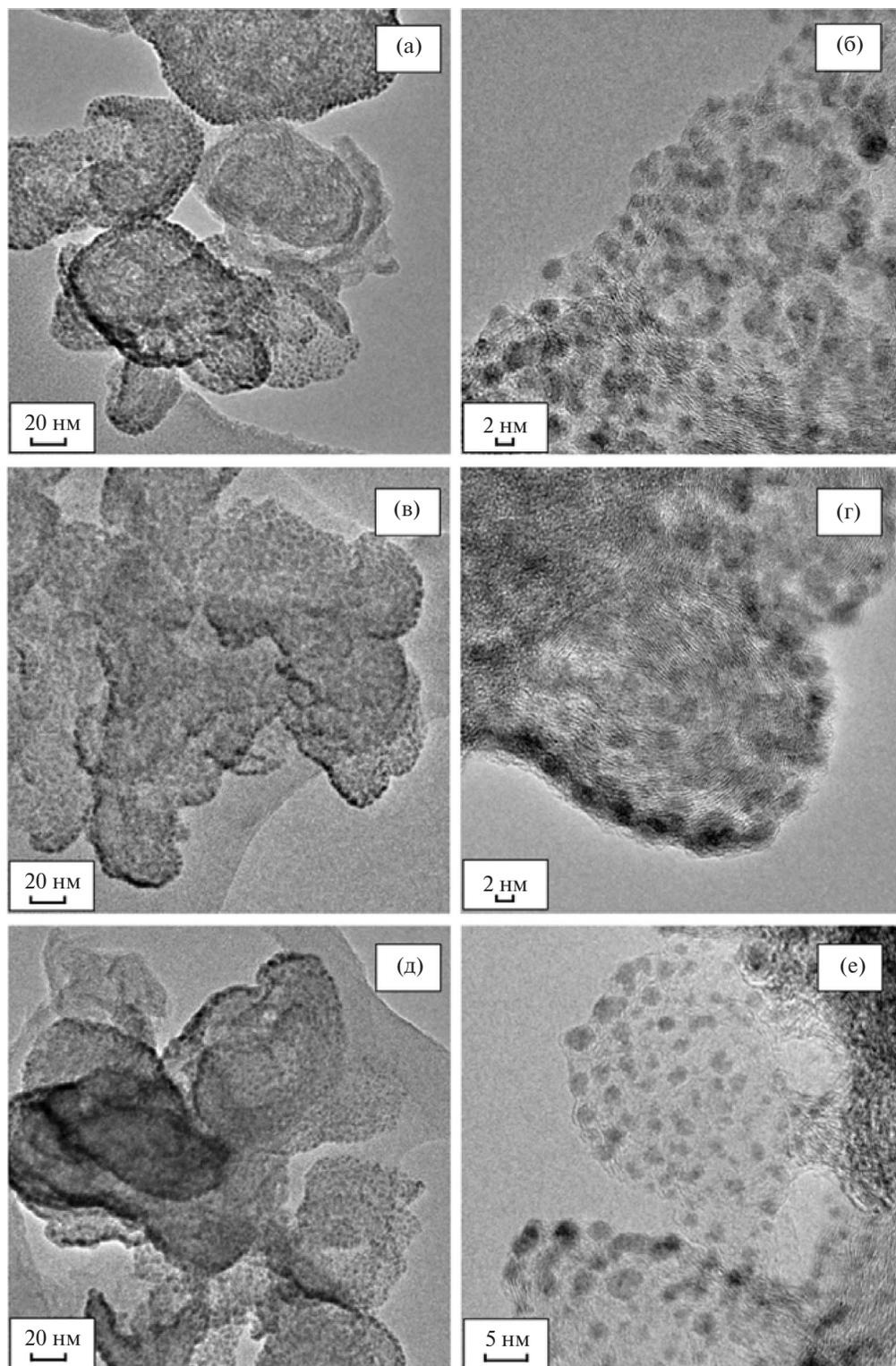


Рис. 3. Микрофотографии ПЭМ образцов 0.04Pd/C-1 (а, б); 0.007Pd/C-2 (в, г); 0.04Pd/C-2 (д, е).

284.4–284.5 эВ и сателлитами ароматического углерода при энергиях связи около 291 и 294 эВ. В то же время эти спектры существенно шире, чем спектр C1s ВОПГ и других материалов на

основе графита, что указывает на неидеальную дефектную структуру *sp*²-углерода в Сибуните. Спектры C1s образцов, полученных методом ЛЭД, отличаются от спектров исходных носите-

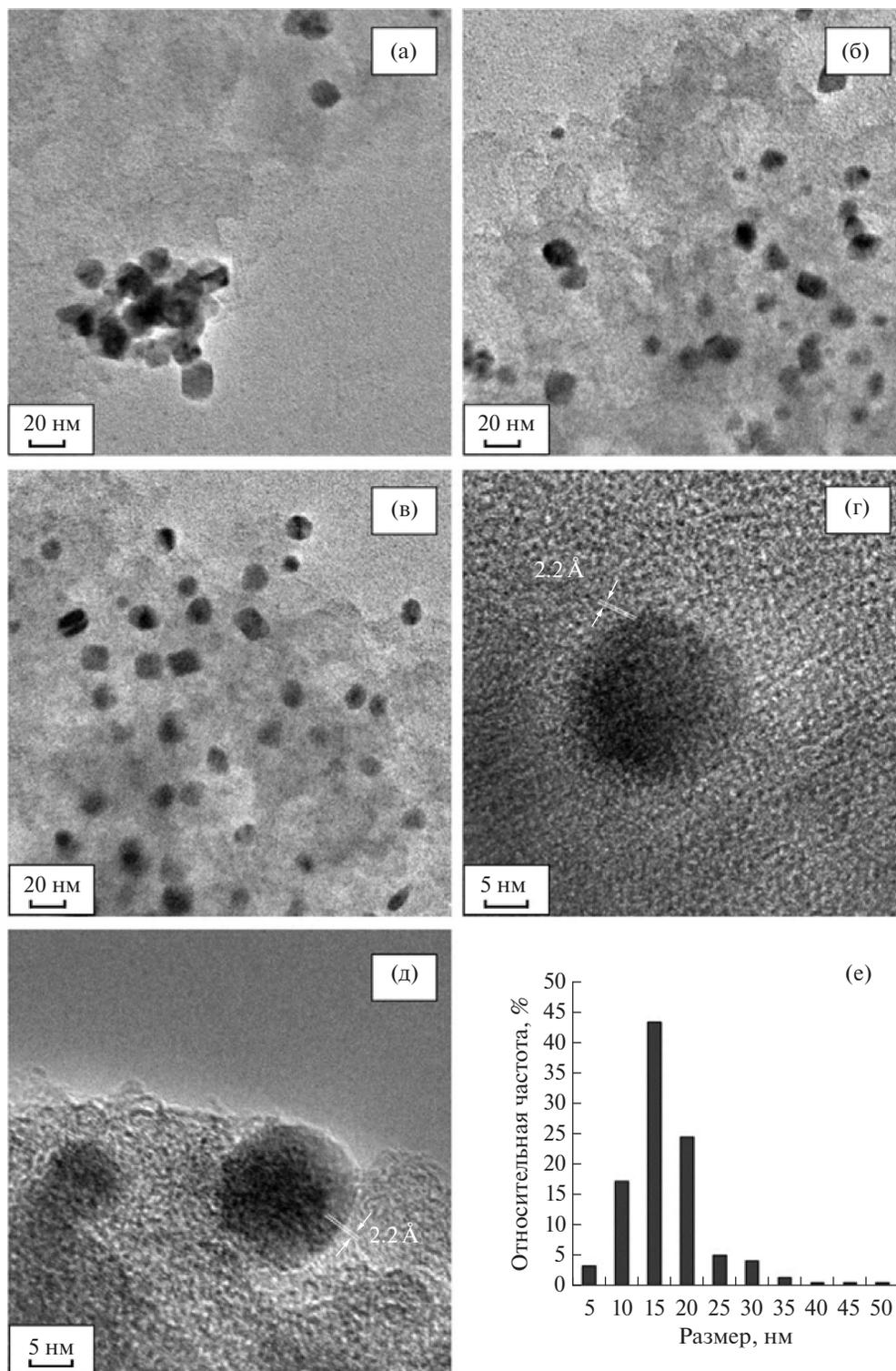


Рис. 4. Микрофотографии ПЭМ образца сравнения 4Pd/C, полученного методом пропитки (а-д), и гистограмма распределения в нем частиц по размерам (е).

лей заметным плечом со стороны меньших значений E_{CB} . Появление этого плеча можно связать со взаимодействием палладия с углеродным носителем с образованием карбидоподобного со-

стояния углерода, которому соответствуют меньшие энергии связи C1s-спектра по сравнению с sp^2 -углеродом. Кроме того, в C1s-спектрах образцов, приготовленных методом ЛЭД, наблюда-

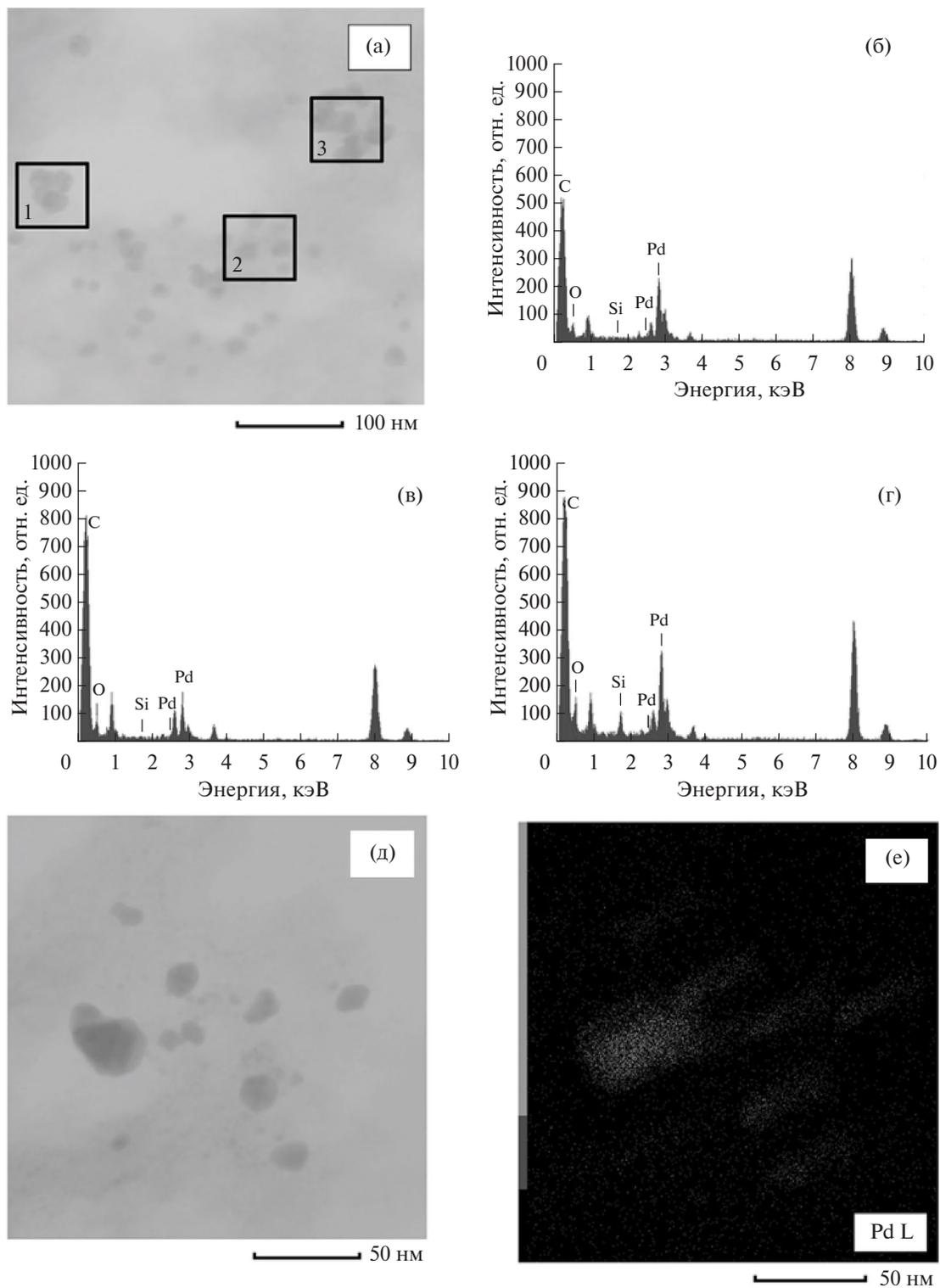


Рис. 5. Микрофотография ПЭМ (а), спектры ЭДА (б–г) отмеченных локаций 1, 2 и 3, изображение и карта ПЭМ-ЭДА распределения Pd (д–е) для образца 4Pd/C, полученного методом пропитки.

ется усиление сигнала в области 286–288 эВ, что, вероятно, обусловлено присутствием кислородсодержащих функциональных групп (C–O, O=C–O и др.). Появление таких групп, напри-

мер, может быть связано с адсорбцией кислородсодержащих молекул на поверхности палладия при нахождении образцов на воздухе. Спектр C1s образца 4Pd/C отличается от спектров

образцов, полученных методом ЛЭД, пониженной интенсивностью плеча со стороны меньших энергий связи, что можно объяснить как более низким содержанием палладия на поверхности образца по данным РФЭС, так и меньшей долей палладия, взаимодействующего с углеродом.

На рис. 6 представлены РФЭ-спектры Pd3d двух ЛЭД-катализаторов с разным содержанием палладия и образца сравнения 4Pd/C. Большее значение $E_{св}$ линии Pd3d_{5/2} (около 335.6 эВ) относительно значения, характерного для металлической фольги (335.1–335.2 эВ), может быть связано как с высокой дисперсностью частиц палладия [17, 29], так и с образованием твердых

растворов или даже карбидоподобных состояний палладия на границе с углеродом [10, 15, 30, 31]. Приведенное выше качественное сравнение C1s-спектров носителей и катализаторов также подтверждает образование карбидоподобного состояния при взаимодействии Pd с углеродом поверхности.

РФЭ-спектры Pd3d были разложены на 4 компоненты, соответствующие металлическому палладию (Pd⁰, энергия связи Pd3d_{5/2} около 335.1 эВ), палладию в карбидоподобном состоянии (PdC_x) или твердому раствору углерода в Pd с $E_{св} = 335.6–335.7$ эВ, а также оксиду палладия PdO и атомам палладия в окисленном состоянии Pd²⁺ с соответствующими $E_{св}$ около 336.7 и 338.4 эВ.

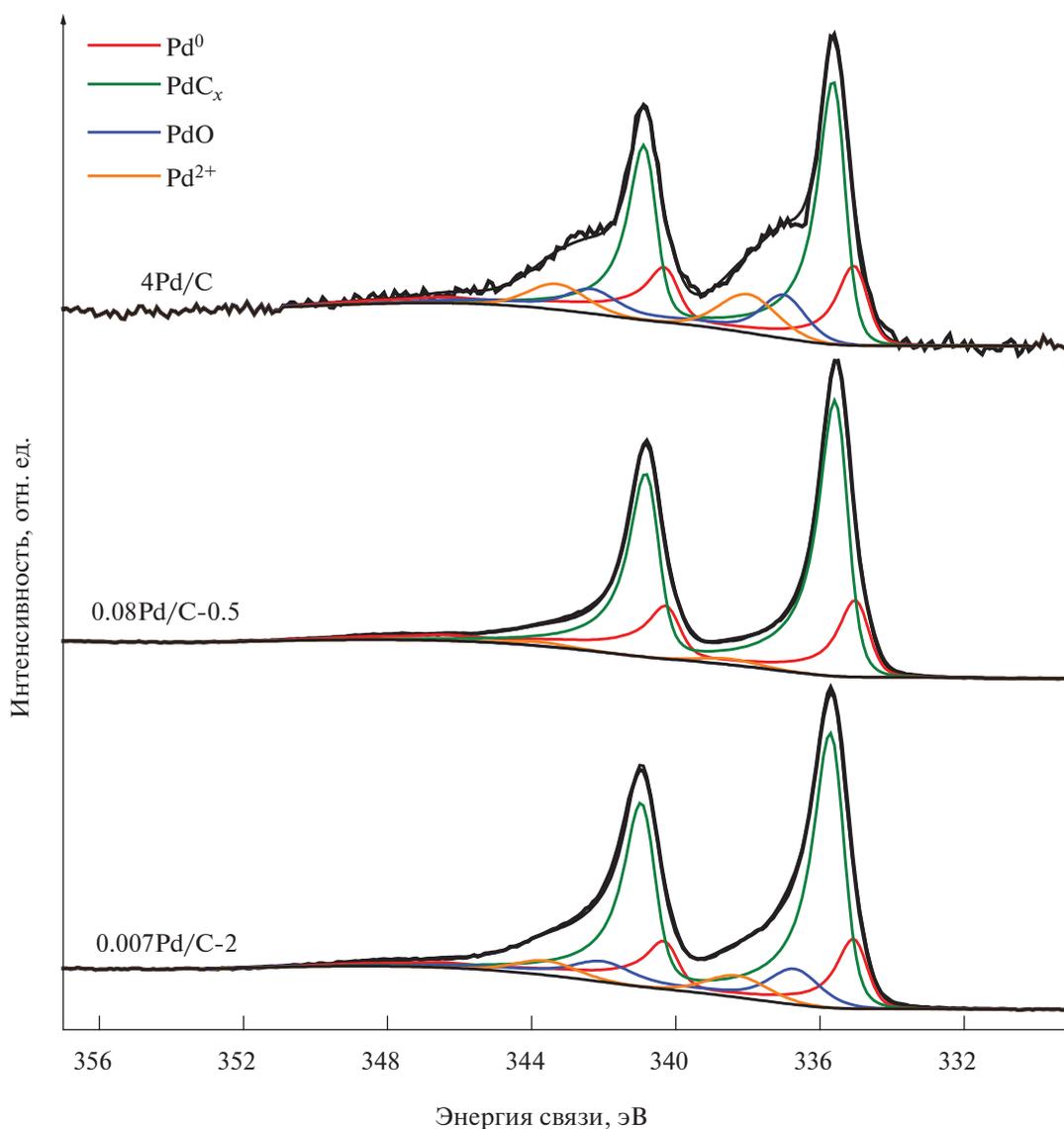


Рис. 6. РФЭ-спектры Pd3d образцов 0.007Pd/C-2, 0.08Pd/C-0.5 и 4Pd/C.

Таблица 2. Атомное соотношение Pd : C и доли атомов палладия в различных состояниях в расчете на его общее количество на поверхности исходных и отработанных образцов катализаторов Pd/C по данным РФЭС

Образец	Отношение Pd : C	v(Pd), %			
		Pd ⁰	PdC _x	PdO	Pd ²⁺
0.007Pd/C-2	0.14	19	62	12	7
0.04Pd/C-0.5	0.43	21	76	0	3
0.04Pd/C-0.5*	0.012	10	90	0	0
0.04Pd/C-1	0.57	36	52	8	4
0.04Pd/C-1*	0.005	7	91	0	2
0.04Pd/C-2	0.60	30	59	8	3
0.08Pd/C-0.5	0.81	26	72	0	2
0.08Pd/C-0.5*	0.01	4	87	8	1
4Pd/C	0.006	22	52	14	12

*Образцы, выделенные из реакционной смеси по окончании каталитической реакции.

Окисленный палладий в форме Pd²⁺, вероятно, координирован с атомами кислорода поверхностных групп носителя или находится в виде гидроксида. Такое отнесение соответствуют литературным и ранее полученным нами результатам [10, 15, 17, 32].

Результаты разложения спектров для всех катализаторов, приготовленных методом ЛЭД, и пропиточного катализатора сравнения представлены в табл. 2 вместе с атомными отношениями Pd : C на поверхности образцов по данным РФЭС. Кроме этого в табл. 2 приведены сведения для ряда образцов, выделенных из реакционной среды после окончания каталитического процесса.

Как следует из табл. 2, во всех образцах преобладающими являются неокисленные состояния палладия: металлическое и карбидоподобное. Максимальная доля окисленных форм (26%) наблюдается в пропиточном катализаторе 4Pd/C, в образцах ЛЭД близкая доля окисленного палладия 19% соответствует образцу 0.007Pd/C-2 с минимальным содержанием Pd. Металлическое состояние в большей степени сохраняется в катализаторе 0.08Pd/C-0.5 с максимальным содержанием Pd, доля окисленных состояний составляет только 2%. Сохранение металлического состояния в образцах ЛЭД с высокой степенью заполнения поверхности типично для таких катализаторов [10, 14, 19].

Из данных табл. 2 также следует, что отношение Pd : C в образцах ЛЭД меняется в пределах 0.14–0.81, т.е. при увеличении содержания палладия на порядок оно повышается примерно в 6 раз. Эти величины много больше соответствующего значения 0.006 для пропиточного катализатора, в состав которого входит 4 мас. % Pd. Такой результат подтверждает “корочковое” строение образцов ЛЭД, где вся активная фаза сосредоточена на внешней поверхности носителя. Это отличает их от полученного методом пропитки 4Pd/C, где вводимый компонент распределен по всему объему носителя, и его содержание на внешней поверхности в слое до 5–10 нм оказывается весьма низким.

В то же время следует отметить, что в синтезированных ранее методом ЛЭД палладиевых катализаторах для реакции Сузуки–Мияуры на оксиде алюминия при близком содержании металла (0.03 мас. %) его количество на поверхности оказывалось значительно выше, а атомное отношение Pd : Al превышало 6 [22], что на порядок превосходит значения для Pd/C (табл. 2). Причиной этого может являться капсулирование металла углеродом или его уход вглубь Сибунита из-за большей мягкости последнего по сравнению с оксидным носителем. С таким предположением согласуется, в том числе, большая доля палладия в карбидоподобном состоянии во всех синтезируемых образцах Pd/C (табл. 2).

Таким образом, использование метода ЛЭД позволило получить серию образцов палладиевых катализаторов, для которых текстурные свойства и размеры осажденных на его поверхности наноразмерных частиц активного компонента не зависели от содержания металла и размера глобул носителя. Приготовленные образцы, а также пропиточный образец сравнения протестированы в условиях конкурентной реакции Сузуки–Мияуры с применением пары арилбромидов, представляющих собой разумный компромисс между дорогостоящими арилиодидами и малореакционноспособными арилхлоридами (схема 1).

Значения ТОФ, используемые нами для сравнения активности палладиевых катализаторов, практически для всех представителей синтезированных методом ЛЭД образцов оказались достаточно близкими (рис. 7а). Существенное отличие наблюдали только для образца 0.007Pd/C-2, активность которого была примерно в 2 раза выше по сравнению с остальными представителями серии ЛЭД, и при этом приближалась к таковой для пропиточного образца 4Pd/C. Поскольку текстурные характеристики и размеры частиц палладия для всех образцов были очень близки (табл. 1, рис. 1, 3), очевидно, причина такой существенной разницы в каталитической активности не связана с этими факторами. На наш взгляд, большая скорость реакции в случае 0.007Pd/C-2 и 4Pd/C согласуется с повышенной по сравнению с другими образцами долей окисленного палладия при низком общем содержании металла на поверхности, оцениваемой как отношение палладия к углероду (табл. 2). Более высокие значения каталитической активности в присутствии гетерогенных предшественников катализатора, содержащих палладий в окисленном состоянии,

довольно характерны для реакции Сузуки–Мияуры, что, в частности, объяснялось более легким переходом палладия в раствор и протеканием катализа на истинно растворенных формах [33]. Отметим, что облегчение перехода в раствор окисленного палладия имело бы аналогичный эффект и в случае катализа на формирующихся *in situ* “растворенных” (не находящихся на поверхности носителя) наноразмерных частицах палладия [34, 35]. Однако, учитывая результаты анализа ДС катализаторов и сложный характер их трансформаций в условиях процесса, можно предположить и альтернативные причины повышенной активности катализаторов 0.007Pd/C-2 и 4Pd/C. В частности, ультрамалые кластеры и/или даже отдельные атомы палладия (single atom catalysts), присутствующие на поверхности катализаторов, могут обеспечивать рост активности (рис. 7а). Более высокая удельная каталитическая активность атомарно диспергированных металлов в реакциях кросс-сочетания была отмечена в работах [36, 37]. Из приведенных на рис. 7а данных для образцов с одинаковым содержанием Pd (0.04 мас. %) следует, что размер гранул носителя практически не влияет на активность образцов.

В отличие от этого, стабильность работы тестируемых катализаторов изменяется в широких пределах (рис. 7б) в зависимости от содержания Pd и размера гранул Сибунита. Важно отметить, что для образцов 0.04Pd/C-0.5 и 0.007Pd/C-2 значения ТОН достигали величин порядка 10^4 , что, согласно [9], позволяет отнести указанные предшественники к наиболее передовым гетерогенным каталитическим системам (“advanced heterogeneous catalytic system”) с хорошей перспективой практического применения для получения продуктов реакции Сузуки–Мияуры.

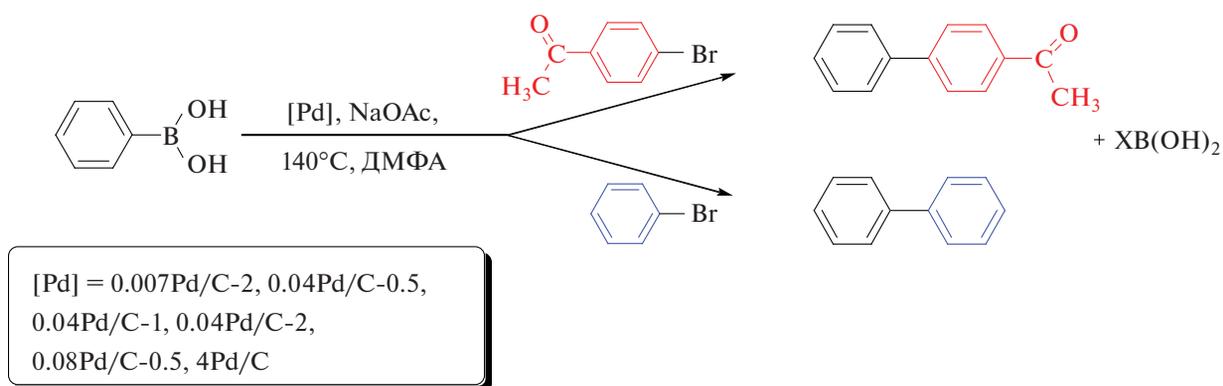


Схема 1. Реакция Сузуки–Мияуры в условиях конкуренции пары арилбромидов.

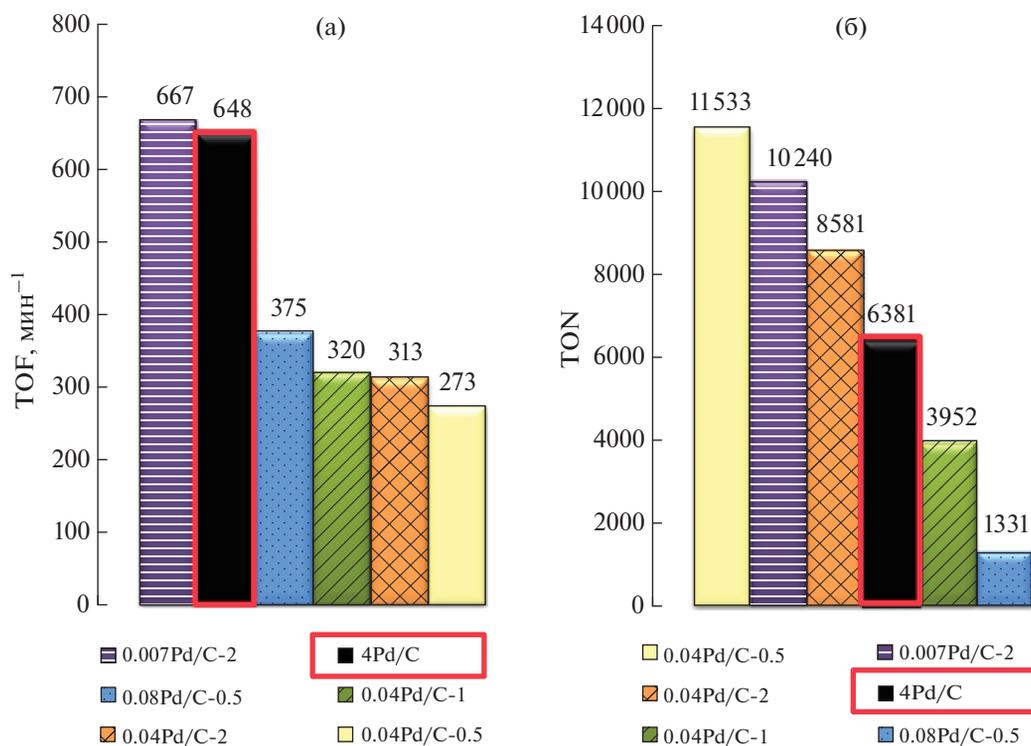


Рис. 7. Значения TOF (а) и TON (б), рассчитанные для реакции Сузуки-Мияуры (схема 1) в присутствии ряда образцов Pd/C, полученных методом ЛЭД, а также образца сравнения, приготовленного методом пропитки (на рисунке в красной рамке).

Необходимо заметить, что для пропиточного образца 4Pd/C, демонстрирующего высокую каталитическую активность, стабильность работы оказалась значительно ниже в сравнении не только с высокоактивным катализатором 0.007Pd/C-2, но и с образцами 0.04Pd/C-0.5 и 0.04Pd/C-2, активность которых была существенно более низкой (рис. 7а). Наблюдаемые закономерности еще раз подтверждают сложный характер превращений катализаторов в условиях каталитической реакции и взаимосвязь основного каталитического цикла реакции Сузуки-Мияуры с процессами дезактивации каталитически активных соединений, учет которых необходим, в том числе при разработке эффективных каталитических систем для практического осуществления процесса. В случае гипотезы гомогенного механизма катализа (гетерогенный предшественник катализатора выступает в роли источника растворенных молекулярных комплексов палладия) основным маршрутом дезактивации является агрегация малостабильных комплексов Pd⁰. Возможные маршруты дезактивации в случае определяющего вклада в катализ гетерогенного механизма на активных центрах, находящихся на поверхности носителя гетеро-

генного предшественника катализатора, менее изучены. Однако в качестве одного из наиболее вероятных можно предположить аналогичный агрегации частиц палладия в растворе рост размеров частиц металла на поверхности носителя гетерогенного предшественника, экспериментальные подтверждения которого были нами найдены (см. ниже).

Для установления роли образцов Pd/C в качестве истинных катализаторов или источников каталитически активных соединений в растворе нами использован разработанный и апробированный ранее подход [27, 38] к анализу закономерностей дифференциальной селективности (ДС) по конкурирующим в реакции Сузуки-Мияуры арилбромидам (схема 1). В настоящее время для этого каталитического процесса наиболее общепринятой можно считать концепцию так называемого “коктейля катализаторов” [7, 8], суть которой заключается в адаптивной способности каталитической системы в зависимости от условий изменять относительные вклады в катализ различных форм палладия, формирующихся *in situ* из предшественника катализатора. Образование нескольких типов палладийсодержа-

ших соединений в реакциях кросс-сочетания арилгалогенидов, в том числе реакции Сузуки–Мияуры, а именно истинно растворенных молекулярных комплексов палладия, одиночных атомов на поверхности, коллоидных и грубодисперсных частиц палладия, происходит в той или иной степени при любых условиях процесса (температура, концентрации и состав компонентов реакции) [4, 7, 8, 36, 39, 40] (схема 2). Однако, характер распределения палладия между различными потенциально активными формами проявляет высокую чувствительность к условиям проведения процесса. Корректный вывод о природе активных частиц, вносящих основной вклад в конверсию субстрата, может быть сформулирован только для оговоренных с достаточной точностью комбинаций условий процесса. Ранее для реакции Сузуки–Мияуры с арилбромидами в качестве субстратов в отсутствие сильных органических лигандов (т.н. “безлигандные” условия катализа) нами были получены данные о значимом вкладе гетерогенного процесса, включая

катализ на поверхности наноразмерных частиц, присутствующих в нанесенном предшественнике катализатора [22, 41]. Такой вывод был сделан на основании зависимости величины ДС конкурентной реакции двух или более субстратов от природы палладиевого предшественника катализатора. В этих работах величины ДС сравнивали для серий гетерогенных палладиевых предшественников катализаторов, отличающихся текстурными свойствами носителя, а также размерами наночастиц палладия. В отличие от каталитической активности, величина ДС, связанная с отношением мгновенных скоростей превращения конкурирующих субстратов, не зависит от количества активного катализатора, которое в подавляющем большинстве случаев не контролируется экспериментально и динамически меняется в ходе реакции. В силу этого отличия величин ДС при варьировании условий эксперимента однозначно указывают на изменение исключительно природы истинного катализатора. В случае протекания катализа в растворе

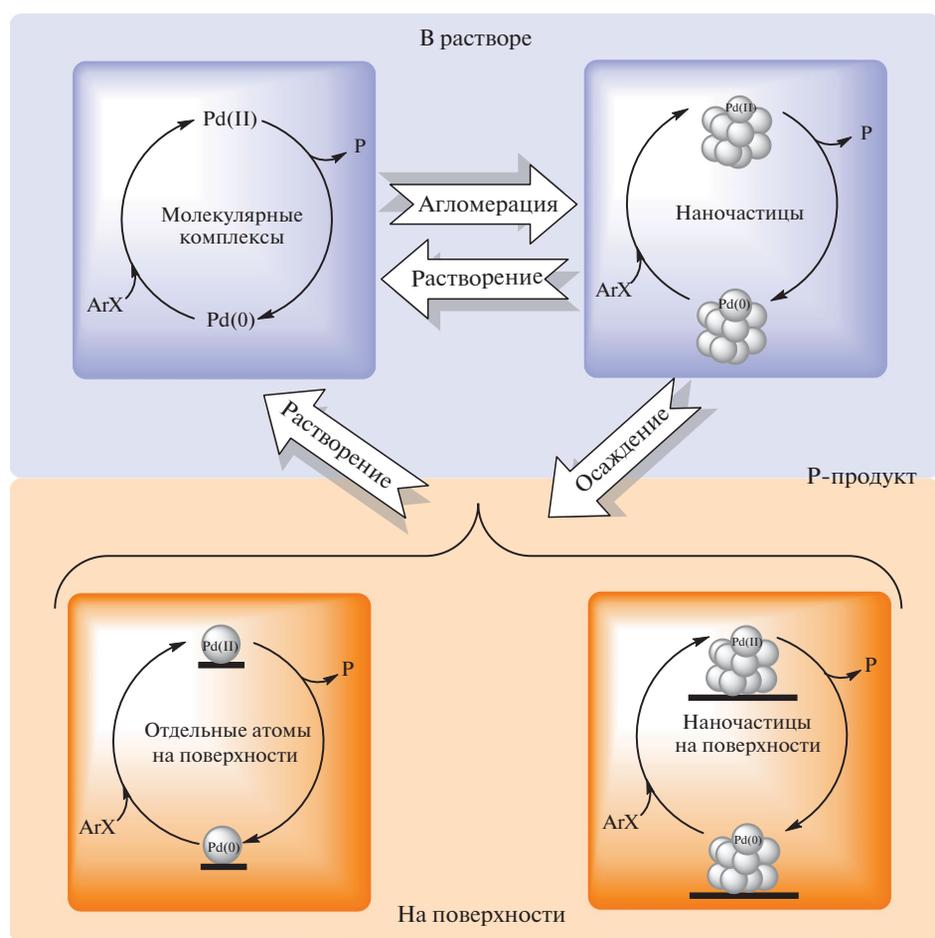


Схема 2. Взаимные превращения различных форм палладия в каталитических системах реакции Сузуки–Мияуры.

с участием молекулярных комплексов палладия (при условии сохранения постоянным состава потенциальных лигандов для таких комплексов, стабилизированных эндогенными галогенид-ионами, анионами основания и/или растворителем [4, 33]), текстурные свойства подложки гетерогенного предшественника, а также размер и/или форма находящихся на ней палладиевых частиц, из которых и формируются молекулярные комплексы, не способны оказывать влияние на ДС. В то же время в случае участия в катализе частиц палладия на поверхности гетерогенного предшественника одинаковые значения ДС при варьировании их размера и/или текстурных свойств носителя являются маловероятными.

Поскольку применение метода ЛЭД позволило получить серию предшественников катализатора, в которых текстурные свойства, размер наночастиц палладия и расстояния между ними оказывались достаточно близкими, при протекании катализа на их поверхности следует ожидать и близких значений ДС. Для оценки величин ДС использован метод построения фазовых траекторий реакции, представляющих собой зависимости концентраций конкурирующих субстратов или образующихся из них продуктов друг от друга [27, 38, 42]. В таком случае наклон фазовой траектории в любой точке представляет собой отношение скоростей расщепления субстратов или накопления продуктов в данный момент времени. Величина отношения скоростей конкурирующих реакций, определяемая из вида фазовой траектории, является однозначно связанной с величиной ДС по какому-либо продукту в ее традиционном понимании, т.е. отношением скоростей накопления данного продукта к сумме скоростей накопления всех (в случае пары конкурирующих реакций — двух) продуктов. Следовательно, отношение скоростей, а, значит, и наклон фазовой траектории в любой ее точке, может быть использован для характеристики величины ДС. Благодаря связи наклона фазовой траектории в любой ее точке с отношением скоростей и ДС, совпадение фазовых траекторий при варьировании условий проведения реакции указывает (с некоторыми ограничениями, см. [27]) на неизменность величин ДС при разных конверсиях субстратов, в то время как различающиеся фазовые траектории однозначно свидетельствуют о различающихся величинах ДС.

Фазовые траектории, построенные в координатах концентраций биариллов, образующихся из конкурирующих бромбензола и 4-бромаце-

тофенона в реакции Сузуки–Мияуры с фенилборной кислотой (схема 1), представлены на рис. 8. Анализ вида фазовых траекторий позволяет сделать заключение о том, что на начальном этапе реакции величины ДС для всех образцов Pd/C, включая пропиточный, оказываются близкими, однако при дальнейшем протекании реакции ход фазовой траектории пропиточного образца начинает отличаться в сторону достаточно выраженного увеличения селективности по бифенилу (продукт сочетания бромбензола и фенилборной кислоты) от фазовых траекторий реакций в присутствии катализаторов, полученных методом ЛЭД. Следует отметить, что аналогичные отклонения в сторону увеличения скорости образования бифенила по сравнению с катализаторами, приготовленными методом ЛЭД, наблюдались и для других пропиточных образцов (не приведены в статье) [21, 22]. Совпадение величин ДС на начальном этапе каталитического процесса хорошо согласуется с возможным вкладом обладающих высокой активностью отдельных атомов палладия и малых кластеров, которые присутствуют на поверхности всех используемых предшественников. В то же время быстрое уменьшение количества таких центров

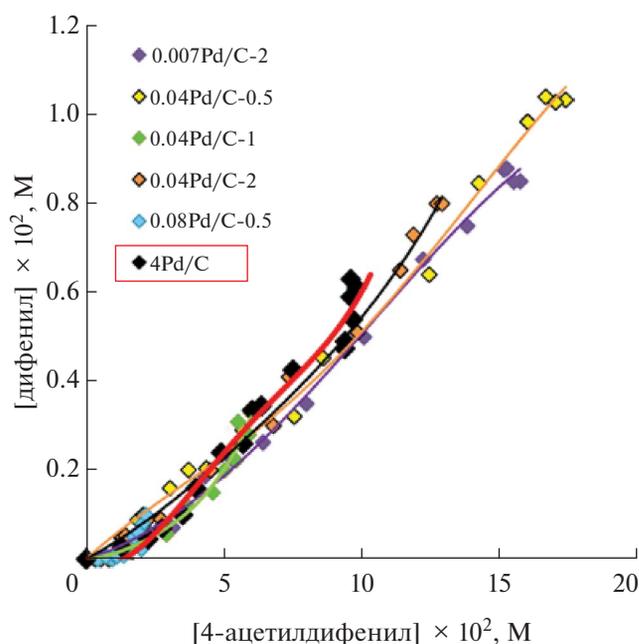


Рис. 8. Фазовые траектории реакции Сузуки-Мияуры с фенилборной кислотой (схема 1), построенные в координатах концентраций биариллов, образующихся из конкурирующих 4-бромацетифенона и бромбензола, в присутствии образцов Pd/C, полученных методом ЛЭД, а также образца сравнения, приготовленного методом пропитки (на рисунке в красной рамке).

за счет интенсивного растворения и/или укрупнения в результате взаимодействия с компонентами реакционной системы, в первую очередь с арилгалогенидом [4, 8, 33, 36], приводит к повышению вклада в катализ более крупных наноразмерных частиц палладия гетерогенного предшественника. Такая гипотеза согласуется с близкой формой фазовых траекторий, а, следовательно, и величин ДС для представителей серии синтезированных методом ЛЭД предшественников, имеющих практически одинаковые

размеры частиц палладия (~ 1.8 нм, рис. 1, 3), в то время как для пропиточного образца, размеры частиц металла в котором существенно отличаются (средний размер ~ 15 нм, рис. 4), наклон фазовой траектории меняется, не совпадая с таковым для полученных методом ЛЭД образцов. Таким образом, с учетом описанных выше закономерностей каталитической активности и стабильности работы исследуемых образцов (рис. 7а, 7б соответственно), вид фазовых траекторий, на наш взгляд, согласуется с определяю-

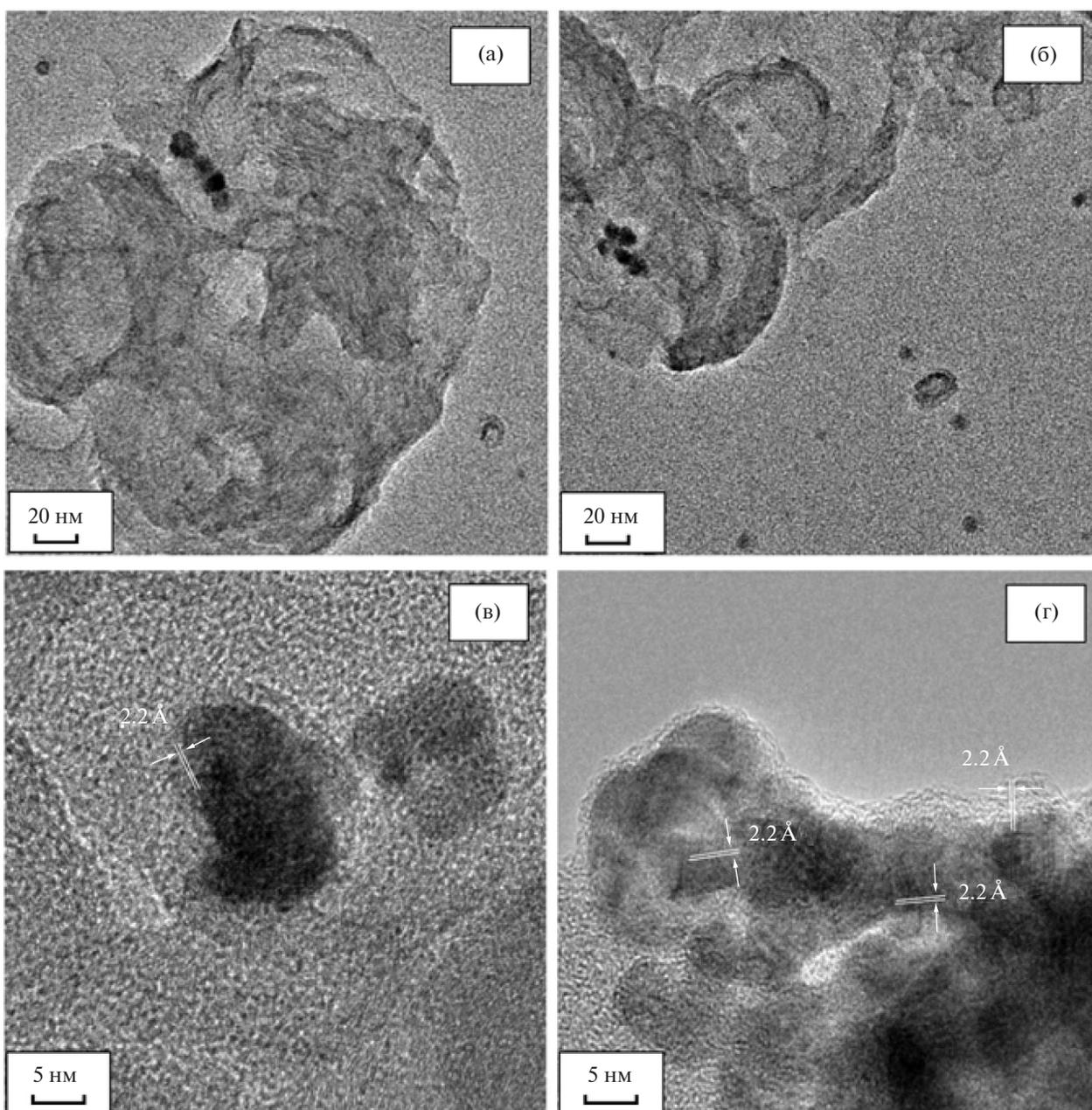


Рис. 9. Микрофотографии ПЭМ различного разрешения (а–г) образца 0.08Pd/C-0.5, выделенного из реакционной смеси по окончании каталитической реакции.

шим вкладом гетерогенного механизма катализа на поверхности используемых в реакции гетерогенных предшественников катализатора.

Анализ образцов Pd/C, выделенных по окончании реакции, подтверждает существенные изменения в сравнении с исходными предшественниками катализаторов. В качестве примера на рис. 9 и 10 приведены фотографии ПЭМ и данные ПЭМ-ЭДА для образца 0.08Pd/C-0.5 после каталитических испытаний. Они существенно отличаются от изображений исходного образца (рис. 1, 2). Прежде всего, из рисунков видно, что в отработанном катализаторе палладий заполняет поверхность Сибунита неравномер-

но. Это также отчетливо показывает сравнение карт распределения палладия до и после катализа (рис. 2г и 10г). На снимках отработанных образцов видны как агрегаты близко расположенных частиц, так и отдельные более крупные в сравнении с исходными образцами частицы. Ввиду близкого расположения таких частиц строго оценить их размер не удастся, но можно уверенно утверждать, что он меняется от нескольких до десятков нм. Интересным представляется тот факт, что отдельные частицы видны не только на поверхности носителя, но и вне ее (рис. 10а, 10б), чего не наблюдалось на изображениях исходных образцов. Можно предположить, что такие ча-

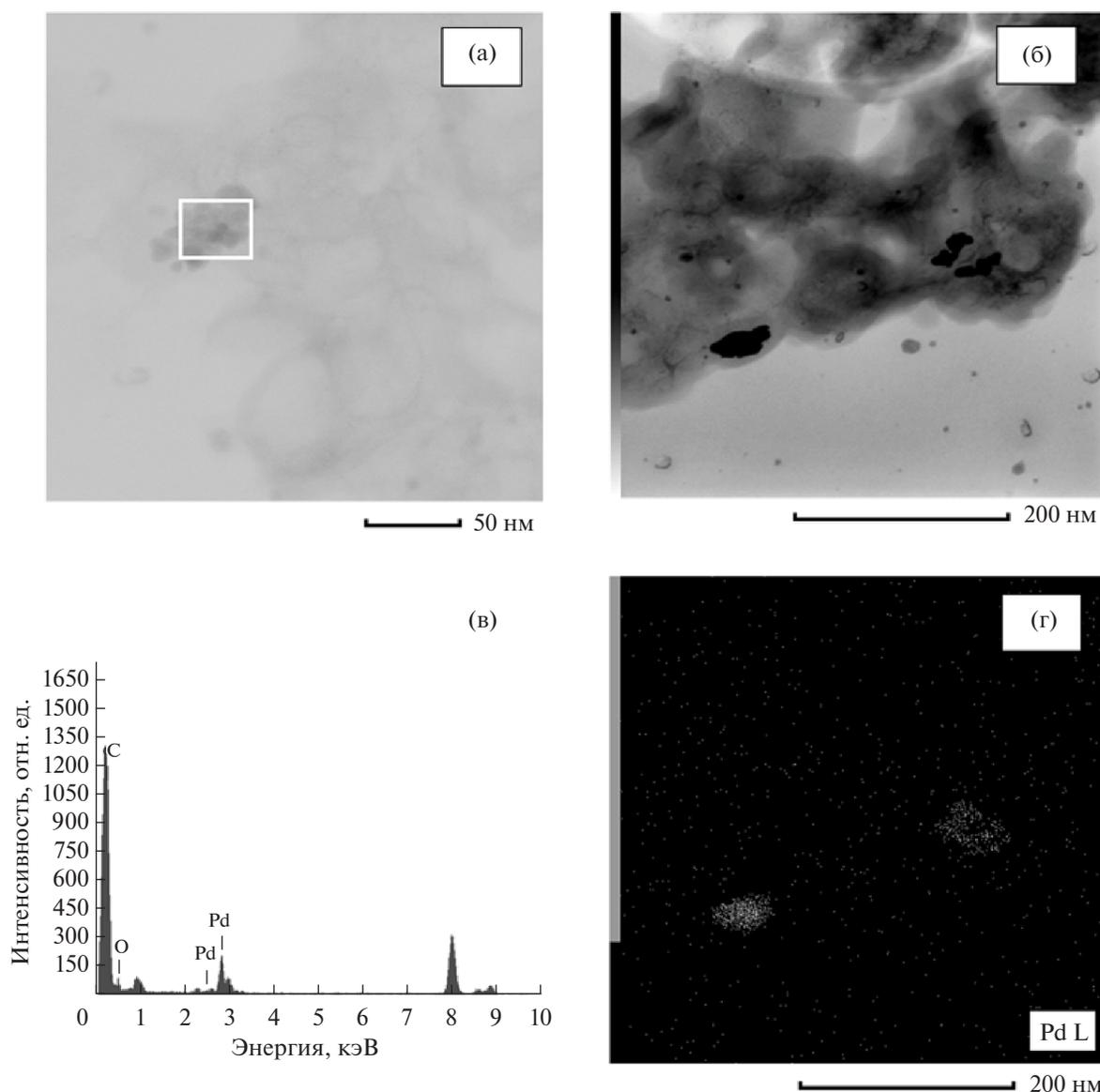


Рис. 10. Микрофотографии ПЭМ (а, б) образца 0.08Pd/C-0.5, выделенного из реакционной смеси по окончании каталитической реакции; спектр ЭДА (в) с выделенной на снимке (а) области; карта распределения Pd (г) на снимке (б).

стицы формируются в реакционном растворе за счет агрегации отдельных атомов палладия, вымывающихся с поверхности носителя под действием реагентов. Подобного присутствия отдельных частиц Pd в катализаторах на оксиде алюминия, приготовленных также с использованием метода ЛЭД и испытанных в аналогичной каталитической реакции Сузуки-Мияуры, ранее не фиксировали [21, 22]. Последнее может быть связано с более прочным закреплением палладия на поверхности оксида алюминия с формированием достаточно прочных связей Pd–O_x–Al [17].

Результаты разложения на компоненты спектров Pd3d отработанных образцов (табл. 2) свидетельствуют о сохранении в них после катализа преимущественно неокисленного состояния Pd, включая карбидоподобное. Доля окисленного состояния меняется незначительно, однако существенно уменьшается общее количество палладия на поверхности Сибунита. Причиной этого, наряду с укрупнением частиц палладия, может быть переход металла в фазу раствора и/или его дополнительное капсулирование либо уход вглубь носителя на глубину, превышающую толщину анализируемого методом РФЭС слоя (5–10 нм). Наблюдаемые изменения строения образцов Pd/C в результате протекания реакции Сузуки–Мияуры существенно отличаются от таковых для катализаторов на оксиде алюминия, также полученных методом ЛЭД [21], в которых по окончании реакции поверхность носителя оставалась равномерно покрытой высокодисперсными наночастицами палладия. Однако в них росла доля окисленного палладия, в то время как в используемых в настоящей работе катализаторах на Сибуните сохраняется металлическое состояние палладия (доля окисленных форм не увеличивается, табл. 2). Тем не менее, несмотря на существенные различия в стабильности получаемых методом ЛЭД катализаторов на окиси алюминия и Сибуните, количественные показатели их активности (TOF) и производительности (TON) в реакции Сузуки–Мияуры с арилбромидом оказываются близкими и при этом достаточно высокими для гетерогенных предшественников (рис. 7а, 7б, [9, 21]), указывая на высокие перспективы практического применения синтезируемых таким образом катализаторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, совокупность данных о структурных характеристиках серии палладиевых предшественников катализатора, наносимых на

поверхность Сибунита методом ЛЭД, и закономерностях их каталитической активности, стабильности и дифференциальной селективности по конкурирующим арилбромидом, в том числе при сравнении с таковыми для образца Pd/C, приготовленного методом пропитки, на наш взгляд, позволяет сделать заключение об определяющем вкладе в катализ реакции Сузуки–Мияуры наночастиц и отдельных атомов палладия, находящихся на поверхности гетерогенного предшественника. При этом полученные результаты не исключают характерную для подобных реакционных систем “коктейльного” типа возможность участия в катализе растворяющихся с поверхности углеродной подложки форм палладия наряду с находящимися на поверхности частицами, однако вклад таких соединений в катализ в данном случае не является доминирующим. Протекание процессов растворения, повторного осаждения палладия на поверхность гетерогенной подложки приводит к дезактивации активных частиц металла путем их агломерации. Тем не менее, использование синтезированных методом ЛЭД образцов позволяет достигать высоких значений каталитической активности и производительности в реакции Сузуки–Мияуры.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Синтез материалов осуществлен в рамках темы государственного задания ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, тема № 0040-2019-0010. Структурные исследования проведены в МГУ имени М.В. Ломоносова, тема № АААА-А21-121011590090-7, с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета. Каталитические эксперименты выполнены по проекту создания новой лаборатории в рамках государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки России (код темы: FZZE-2024-0004; соглашение № 075-03-2024-086) с использованием оборудования Центра коллективного пользования аналитическим оборудованием ИГУ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают признательность сотрудникам МГУ имени М.В. Ломоносова Максимова С.В. за проведение микроскопических исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Valentini F., Di Erasmo B., Ciani M., Chen S., Gu Y., Vaccaro L.* // *Green Chem.* 2024. V. 26. P. 4871.
2. *Buskes M.J., Blanco M.-J.* // *Molecules.* 2020. V. 25. Article № 3493.
3. *Devendar P., Qu R.-Y., Kang W.-M., He B., Yang G.-F.* // *J. Agric. Food Chem.* 2018. V. 66. P. 8914.
4. *Biffis A., Centomo P., del Zotto A., Zecca M.* // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. P. 2249.
5. *Шмидт А.Ф., Курохтина А.А.* // *Кинетика и катализ.* 2012. Т. 53. № 6. С. 760. (*Schmidt A.F., Kurokhtina A.A.* // *Kinet. Catal.* 2012. V. 53. P. 714.)
6. *Bourouina A., Meille V., de Bellefon C.* // *Catalysts.* 2019. V. 9. P. 60.
7. *Ananikov V.P., Beletskaya I.P.* // *Organometallics.* 2012. V. 31. P. 1595.
8. *Prima D.O., Kulikovskaya N.S., Galushko A.S., Mironenko R.M., Ananikov V.P.* // *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 2021. V. 31. P. 100502.
9. *Eremín D.B., Galushko A.S., Boiko D.A., Pentsak E.O., Chistyakov I. V., Ananikov V. P.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. V. 144. № 13. P. 6071.
10. *Ростовщикова Т.Н., Локтева Е.С., Шилина М.И., Голубина Е.В., Маслаков К.И., Кротова И.Н., Брыжин А.А., Тарханова И.Г., Удалова О.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А.* // *Жур. Физ. Хим.* 2021. Т. 95. № 3. С. 348. (*Rostovshchikova T.N., Lokteva E.S., Shilina M.I., Golubina E.V., Maslakov K.I., Krotova I.N., Bryzhin A.A., Tarkhanova I.G., Udalova O.V., Kozhevín V.M., Yavsin D.A., Gurevich S.A.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 2021. V. 95. № 3. P. 451.)
11. *Ростовщикова Т.Н., Шилина М.И., Гуревич С.А., Явсин Д.А., Веселов Г.Б., Ведягин А.А.* // *Докл. РАН. Химия, науки о материалах.* 2022. Т. 506. № 1. С. 48. (*Rostovshchikova T.N., Shilina M.I., Gurevich S.A., Yavsin D.A., Veselov G.B., Vedyagin A.A.* // *Doklady Physical Chemistry.* 2022. V. 506. № 1. P. 123.)
12. *Lokteva E.S., Peristyú A.A., Kavalerskaya N.E., Golubina E.V., Yashina L.V., Rostovshchikova T.N., Gurevich S.A., Kozhevín V.M., Yavsin D.A., Lunin V.V.* // *Pure Appl. Chem.* 2012. V. 84. № 3. P. 495.
13. *Thomas J.M.* // *Proc. R. Soc. A.* 2012. V. 468. P. 1884.
14. *Ростовщикова Т.Н., Николаев С.А., Кротова И.Н., Маслаков К.И., Удалова О.В., Гуревич С.А., Явсин Д.А., Шилина М.И.* // *Изв. АН Сер Хим.* 2022. № 6. С. 1179. (*Rostovshchikova T.N., Nikolaev S.A., Krotova I.N., Maslakov K.I., Udalova O.V., Gurevich S.A., Yavsin D.A., Shilina M.I.* // *Russ. Chem. Bull.* 2022. V. 71. № 6. P. 1179.)
15. *Bryzhin A.A., Golubina E.V., Maslakov K.I., Lokteva E.S., Tarkhanova I.G., Gurevich S.A., Yavsin D.A., Rostovshchikova T.N.* // *ChemCatChem.* 2020. V. 12. № 17. P. 4396.
16. *Rostovshchikova T.N., Shilina M.I., Gurevich S.A., Yavsin D.A., Veselov G.B., Stoyanovskii V.O., Vedyagin A.A.* // *Materials.* 2023. V. 16. Art. 16093501.
17. *Локтева Е.С., Ростовщикова Т.Н., Качевский С.А., Голубина Е.В., Смирнов В.В., Стахеев А.Ю., Телегина Н.С., Гуревич С.А., Кожевин В.М., Явсин Д.А.* // *Кинетика и катализ.* 2008. Т. 49. № 5. С. 784. (*Lokteva E.S., Rostovshchikova T.N., Kachevskii S.A., Golubina E.V., Smirnov V.V., Stakheev A.Yu., Telegina N.S., Gurevich S.A., Kozhevín V.M., Yavsin D.A.* // *Kinet. Catal.* 2008. V. 49. № 5. P. 748.)
18. *Golubina E.V., Rostovshchikova T.N., Lokteva E.S., Maslakov K.I., Nikolaev S.A., Egorova T.B., Gurevich S.A., Kozhevín V.M., Yavsin D.A., Yermakov A.Ye.* // *Pure Appl. Chem.* 2018. V. 90. № 11. P. 1685.
19. *Golubina E.V., Rostovshchikova T.N., Lokteva E.S., Maslakov K.I., Nikolaev S.A., Shilina M.I., Gurevich S.A., Kozhevín V.M., Yavsin D.A., Slavinskay E.M.* // *Appl. Surf. Sci.* 2021. V. 536. Art. 147656.
20. *Lou Y., Xu J., Zhang Y., Pan C., Dong Y., Zhu Y.* // *Mater. Today Nano.* 2020. V. 12. Art. 100093.
21. *Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V., Lagoda N.A., Gurevich S.A., Yavsin D.A., Krotova I.N., Zelikman V.M., Rostovshchikova T.N., Tarkhanova I.G.* // *Mendeleev Commun.* 2023. V. 33. P. 177.
22. *Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В., Лагода Н.А., Явсин Д.А., Гуревич С.А., Зеликман В.М., Кротова И.Н., Ростовщикова Т.Н., Тарханова И.Г.* // *Кинетика и Катализ.* Т. 64. № 1. С. 39. (*Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V., Lagoda N.A., Yavsin D.A., Gurevich S.A., Zelikman V.M., Krotova I.N., Rostovshchikova T.N., Tarkhanova I.G.* // *Kinet. Catal.* 2023. V. 64. № 1. P. 32.)
23. *Galushko A.S., Plyushenkova V.V., Burykina J.V., Shaydullin R.R., Pentsak E.O., Ananikov V.P.* // *Inorganics.* 2023. V. 11. № 6. P. 260.
24. *Felplin F.X., Ayad T., Mitra S.* // *Eur. J. Org. Chem.* 2006. № 12. P. 2679.
25. *Плаксин Г.В., Бакланова О.Н., Лавренов А.В., Лихолобов В.А.* // *Химия твердого топлива.* 2014. Т. 48. № 6. С. 26. (*Plaksin G.V., Baklanova O.N., Lavrenov A.V., Likholobov V.A.* // *Solid Fuel Chem.* 2014. V. 48. № 6. P. 349.)
26. *Beletskaya I.P., Cheprakov A.V.* // *Chem. Rev.* 2000. V. 100. P. 3009.
27. *Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В.* // *Кинетика и катализ.* 2019. Т. 60. № 5. С. 555. (*Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V.* // *Kinet. Catal.* 2019. V. 60. P. 551.)
28. *Excel for Scientists and Engineers: Numerical Methods.* E.J. Billo. John Wiley & Sons, 2007. 480 p.
29. *Stonkus O.A., Kibis L.S., Podyacheva O.Y., Slavinskaya E.M., Zaikovskii V.I., Hassan A.H., Hampel S., Leonhardt A., Ismagilov Z.R., Noskov A.S., Boronin A.I.* // *ChemCatChem.* 2014. V. 6. P. 2115.
30. *Teschner D., Révay Z., Borsodi J., Hävecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R., Milroy D., Jackson S.D., Torres D., Sautet P.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. P. 9274.

31. Slavinskaya E.M., Kardash T.Yu., Stonkus O.A., Gulyaev R.V., Lapin I.N., Svetlichnyi V.A., Boronin A.I. // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. P. 6650.
32. Pillo T., Zimmermann R., Steiner P., Hüfner S. // J. Phys. Condens. Matter. 1997. V. 9. P. 3987.
33. Köhler K., Kleist W., Pröckl S.S. // Inorg. Chem. 2007. V. 46. P. 1876.
34. Pryjomska-Ray I., Gniewek A., Trzeciak A.M., Ziótkowski J.J., Tylus W. // Top. Catal. 2006. V. 40. P. 173.
35. Reimann S., Stötzel J., Frahm R., Kleist W., Grunwaldt J.D., Baiker A. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. № 11. P. 3921.
36. Galushko A.S., Boiko D.A., Pentsak E.O., Eremin D.B., Ananikov V.P. // J. Am. Chem. Soc. 2023. V. 145. № 16. P. 9092.
37. Galushko A.S., Ananikov V.P. // ACS Catal. 2024. V. 14. № 1. P. 161.
38. Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V. // Catal. Sci. Technol. 2014. V. 4. P. 3439.
39. Schmidt A.F., Al Halaiqa A., Smirnov V.V. // Synlett. 2006. № 18. P. 2861.
40. Appleby K.M., Dzotsi E., Scott N.W.J., Dexin G., Jeddi N., Whitwood A.C., Pridmore N.E., Hart S., Duckett S.B., Fairlamb I.J.S. // Organometallics. 2021. V. 40. № 21. P. 3560.
41. Kurokhtina A.A., Larina E.V., Schmidt A.F., Malai-ka A., Krzyżyńska B., Rechnia P., Kozłowski M. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2013. V. 379. P. 327.
42. Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В. // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 1. С. 86. (Schmidt A.F., Kurokhtina A.A., Larina E.V. // Kinet. Catal. 2012. V. 53. № 1. P. 84.)

Highly Dispersed Pd Nanoparticles Deposited on Sibunite by Laser Electrodispersion in Suzuki-Miyaura Catalytic Reaction

A. F. Schmidt^{1, *}, A. A. Kurokhtina¹, E. V. Larina¹, N. A. Lagoda¹, T. A. Grigorieva¹,
I. N. Krotova², K. I. Maslakov², S. A. Nikolaev², S. A. Gurevich³, D. A. Yavsin³,
T. N. Rostovshchikova²

¹Irkutsk State University, Chemical Department, K. Marx Str., 1, Irkutsk, 664003 Russia

²Lomonosov Moscow State University, Chemical Department, Leninskie Gory 1 build 3., GSP-1, Moscow, 119991 Russia

³Ioffe Institute of the Russian Academy of Sciences, Polytekhnicheskaya st., 26, St. Petersburg, 194021 Russia

*e-mail: aschmidt@chem.isu.ru

The paper presents the results of the study of the Suzuki-Miyaura reaction catalysis with aryl bromides using palladium catalyst precursors with a low metal content (10^{-2} – 10^{-1} wt %), deposited by laser electrodispersion of palladium on the surface of a carbon support (Sibunite). The analysis of the patterns of activity and stability of the synthesized catalysts, as well as their differential selectivity, along with an analysis of the changes in the state of the catalysts before the catalytic reaction and after its completion, allowed us to conclude that catalysis occurs with the participation of palladium nanoparticles and single atoms located on the surface of the carbon support.

Keywords: Suzuki–Miyaura reaction, palladium, heterogeneous catalysts, laser electrodispersion, kinetics, differential selectivity, mechanism, TEM, XPS